Tome 54 N° 1 Janvier 1957

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique :
J. TIMMERMANS
35, avenue Émile Van Becelaere
BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France :
G. EMSCHWILLER
10, rue Vauquelin
PARIS (V^e)

Secrétaire pour la Suisse :
E. BRINER
École de Chimie
GENEVE

SOMMAIRE

6e réunion de la Société de Chimie Physique (3e et dernière Partie).

PUBLICATION DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : René Audubert
Rédacteur en chef : Georges Kersaint

PRIX DE L'ABONNEMENT 1956

(Frais d'envoi compris).

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tel. : GOBelins 32-64.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
POUR L'ANNÉE 1956-1957

Président .... M. R. Lucas
Vice-Président .... M. G. Champetier
Secrétaire Général...... M. G. Emschwiller
Trésorier.............. M. M. Chatelet
Secrétaire-Adjoint ...... M. A. Saint Maxen

MEMBRES DU CONSEIL

MM. E. Calvet
P. Grabar
B. Imelik
A. Landucci
J.J. Trillat

MM. J. Bénard
J. Guéron
P. Piganiol
J. Salvinien
P. Souchay

Mlle Y. Cauchois
MM. J. Givaudon
J. Guastalla
R. Latarjet
G. Valensi

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. de Broglie, C. Mauguin, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, J. Tréfouel, P. Job, R. Audubert, M. Abribat, A. Dognon, P. Laffitte.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, G. Darzens, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, A. Mayer, H. Copaux, P. Jolibois.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. Emschwiller, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).



Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par
W. A. Van Dorps, A. P. N. Franchimont,
S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans,
publié par la Société Chimique Néerlandaise

Le "Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas" n'accepte en général à l'impression que les communications des membres de la Société Chimique Néerlandaise, qui sont en même temps abonnés au Recueil. Pour faire partie de cette Société, s'adresser au Secrétariat : Lange Voorhout 5, La Haye.

Le Recueil contient des travaux rédigés en français, anglais ou allemand et parait autant que possible tous les mois (le 15 de chaque mois), sauf août et septembre, en livraisons de grandeur variable. On s'abonne chez les éditeurs D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, Sarphatikade 12, Amsterdam, et dans toutes les librairies des Pays-Bas et de l'étranger. Le prix de l'abonnement est de **25** florins pour les Pays-Bas et de **26.50** florins pour l'étranger. Les auteurs reçoivent gratis 75 tirés à part de leurs travaux.

Bureau de la rédaction : Lange Voorhout 5, La Haye.

RÉUNION DE 1957 DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La septième réunion annuelle de la *Société de Chimie Physique* sera consacrée à une discussion sur le sujet suivant :

DIFFUSION DANS LES LIQUIDES ET DANS LES GELS

(Réactions et Structures)

Elle aura lieu dans le cadre du XVI[e] Congrès International de Chimie pure et appliquée qui se tiendra à Paris du **18 au 24 juillet 1957.**

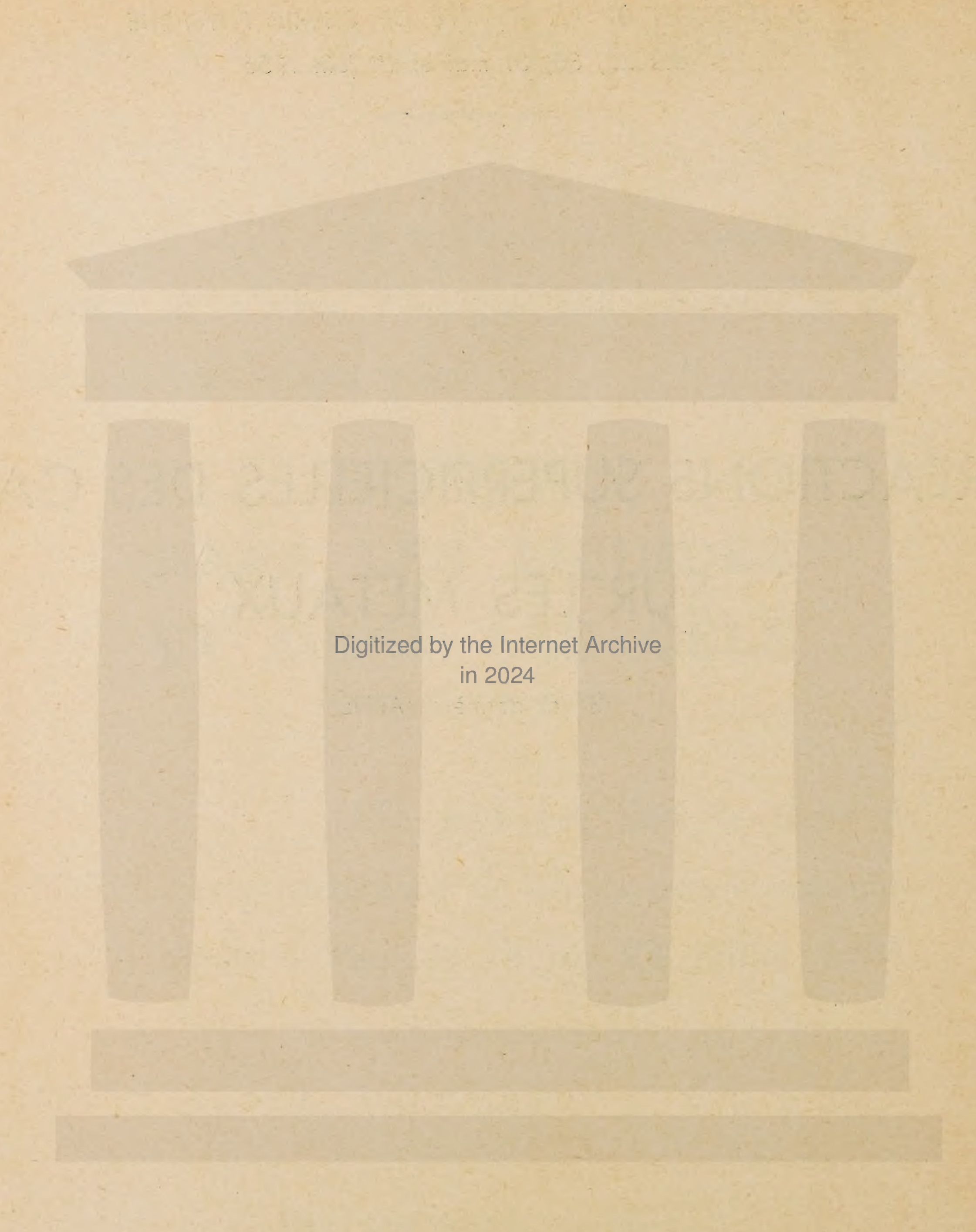
Pour tous renseignements :

s'adresser au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris (5[e])

6e RÉUNION DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
des 29, 30, 31 mai et 1er juin 1956

RÉACTIONS SUPERFICIELLES DES GAZ SUR LES MÉTAUX

(3e et dernière PARTIE)



ROLE DE LA CARBURATION SUPERFICIELLE DANS LES RÉACTIONS DE VAPEURS ORGANIQUES A LA SURFACE DU TUNGSTÈNE

(L'exemple de l'acétaldéhyde)

par P. Le GOFF et M. LETORT

[*Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Faculté des Sciences, Nancy*]

(*Manuscrit reçu le* 6-3-1956)

SOMMAIRE

On étudie la décomposition et l'oxydation sur tungstène de l'acétaldéhyde à très basse pression et en régime dynamique. Un spectromètre de masse relié à la chambre de réaction permet d'identifier les particules formées dans les processus *primaires* de ces réactions. Les seules substances produites dans la décomposition sont CO, H_2 et du carbone libre, *à l'exclusion de tous radicaux libres*. La décomposition devient mesurable à partir de 1 300° K; elle est pratiquement totale à 1 700° K. Quand on passe d'une haute à une basse température, la vitesse de réaction présente des *variations à hystérèse* dont l'étude détaillée fournit la clé du mécanisme réactionnel qui se résume ainsi : toutes les molécules CH_3CHO qui viennent heurter le tungstène nu, se décomposent et y laissent du carbone qui empêcherait toute décomposition ultérieure; mais ce carbone peut diffuser dans la masse du métal de sorte que la fraction de surface contaminée par le carbone résulte à chaque instant de la compétition entre ces deux processus. En présence d'oxygène, un film d'atomes « O » s'adsorbe sur le métal; il y a réaction « d'oxydation » chaque fois que ce film est heurté par une molécule organique gazeuse ou encore par un atome de carbone diffusant de l'intérieur du métal. La théorie aussi bien que l'expérience vérifient que la vitesse globale apparente de consommation de la substance organique *n'est que très faiblement modifiée* par la présence d'oxygène.

INTRODUCTION

On a montré [12] que les conditions les plus favorables à l'étude du mécanisme fondamental des réactions hétérogènes consistent à opérer à une pression suffisamment basse pour éliminer la plupart des chocs en phase gazeuse et à utiliser des solides sous une forme aussi peu rugueuse que possible. En dépit d'une abondante littérature sur la décomposition des vapeurs organiques à la surface des métaux, peu de travaux ont été effectués dans ces conditions; leurs auteurs ont dû porter les métaux à des températures de l'ordre de 1 500 à 2 000° K pour atteindre des vitesses de décomposition mesurables. Le tungstène, le tantale et le carbone sont les seuls matériaux usuels à supporter ces températures. La décomposition de vapeurs organiques à la surface de ces substances a principalement été étudiée en vue de ses applications à la fabrication des filaments pour lampes à incandescence ou pour émission électronique. L'aspect cinétique de ces réactions n'a guère été abordé.

D'après les résultats de Andrews [1], de F. O. Rice et Byck [2], ainsi qu'en interprétant ceux de Belchetz et Rideal [3, 11], il semble que l'activité catalytique du carbone soit très faible, tandis que celle du tungstène est d'autant plus grande que son degré de carburation est plus faible. Par contre, les auteurs ne s'accordent pas sur la nature des produits formés : certains [1, 2] signalent la formation exclusive de carbone et d'hydrogène, alors que d'autres concluent à la formation de radicaux libres [3,4]. Nous avons entrepris l'étude systématique de ces problèmes grâce à un montage qui permet d'identifier les particules formées dans les processus *primaires* des réactions. Les premiers résultats acquis [10, 14] ont montré que, conformément aux travaux cités, la couche de carbone (ou de carbure?) qui se forme à la surface du tungstène a une influence considérable tant sur la vitesse absolue de la réaction que sur la nature des produits formés.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE

Le montage utilisé dans ce travail ayant déjà été décrit [12], on se contentera d'en rappeler le principe.

Le gaz X dont on étudie la décomposition, traverse à grand débit (5 l/s) et basse pression (10^{-5} mm Hg) l'enceinte (ou réacteur) qui contient un ruban métallique de 2 cm² d'aire géométrique (fig. 1). Pour un débit de gaz imposé et en absence de réaction sur le ruban, la concentration de la substance X dans le réacteur prend une valeur d'équilibre $^0[X]$. Le ruban étant porté à haute température, parmi les molécules X qui heurtent le ruban, un certain nombre

sont décomposées; nous désignons par « b » ce *rendement de choc*. La vitesse de disparition des molécules X du réacteur est, de ce fait, augmentée et, pour un même débit gazeux à l'entrée, la concentration dans le réacteur s'abaisse de $^0[X]$ à $[X]$. La théorie du fonctionnement d'un tel réacteur ([11, 12]) conduit à la relation :

$$b = \frac{1-u}{\nu_m u} \qquad \text{avec} \qquad u = \frac{[X]}{^0[X]} \qquad (1)$$

ν_m est un paramètre caractéristique de la géométrie du réacteur, égal à 2,5 dans les présentes expériences.

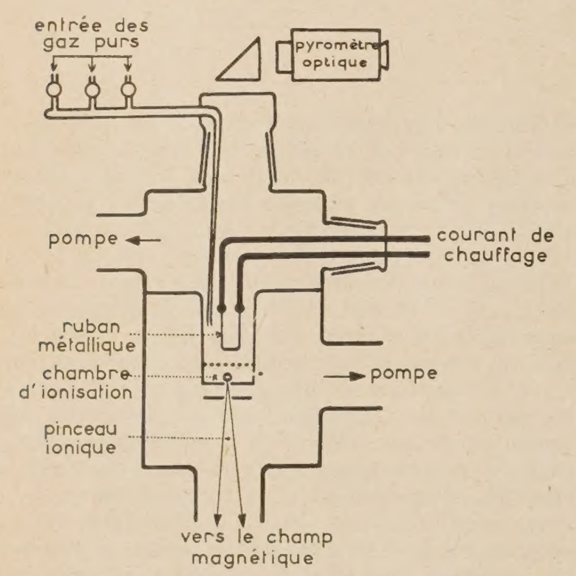


Fig. 1. — Schéma de principe du montage.

On détermine donc le rendement de choc « b » de la réaction de décomposition du gaz X en mesurant la variation « u » de concentration de cette substance dans le réacteur. Cette mesure est assurée de façon continue et instantanée par un spectromètre de masse dont la chambre d'ionisation est placée dans le réacteur même. Cet appareil est, de plus, utilisé pour effectuer l'analyse complète du mélange de substances formées par la décomposition du gaz X; la spectrométrie de masse est en effet la seule technique analytique qui permette d'identifier et parfois de doser les radicaux libres formés dans de telles conditions opératoires.

Il est difficile de mesurer avec précision les valeurs absolues de pressions de gaz dans le domaine de 1 à 5.10^{-5} mm Hg. On opère donc indirectement en introduisant de l'argon dans l'appareil, sous débit constant, en même temps que le gaz à étudier. La pression d'argon dans le réacteur, connue à 50 % près, est évaluée à $1,5.10^{-5}$ mm Hg; les pressions des autres gaz sont toujours exprimées *en valeurs relatives* (avec une précision de l'ordre de 1 à 5 %) par rapport à cette pression d'argon de référence.

PREMIERE PARTIE

LA CARBURATION DU TUNGSTÈNE ET SA DÉCARBURATION PAR L'OXYGÈNE

Résultats.

Chaque molécule d'acétaldéhyde qui se décompose à la surface du tungstène, y laisse un atome de carbone qui diffuse dans la masse du métal d'autant plus vite que la température est plus élevée (voir 2e partie). Le degré de carburation du tungstène est resté faible dans toutes nos expériences, en raison de l'extrême fragilité de rubans fortement carburés et du fait que pour atteindre la composition du carbure W_2C (soit 3,15 % de carbone en poids) il faudrait faire fonctionner le réacteur à près de 2 000° K pendant 5 ou 6 h, ce qui est difficilement réalisable (*).

Chauffons dans l'oxygène pur, un ruban de tungstène préalablement carburé ($<$ 1 % de carbone). En suivant au spectromètre de masse les intensités des « pics » 32 et 28, on constate que de l'oxygène est consommé à partir de 1 300° K environ et qu'il se forme de l'oxyde de carbone. Au cours des sept premières mesures, effectuées en quelques minutes seulement, le titre de carbone dans le ruban n'a que peu varié (courbe 1, fig. 2); mais en poursuivant l'expérience et en chauffant le ruban plus longuement à diverses températures, on obtient successivement les points numérotés de (8) à (18). On aboutit ainsi au voisinage de la courbe II qui est relative à l'oxydation du tungstène lui-même ([5]); le ruban est alors totalement décarburé et il ne se forme plus de CO.

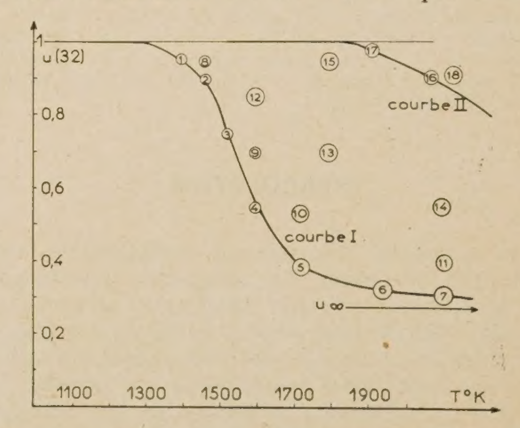


Fig. 2. — Décarburation du tungstène par l'oxygène. Concentration relative d'oxygène dans le réacteur en fonction de la température du ruban.

(*) On suit la carburation du ruban de tungstène par mesure de sa résistance électrique ([1]). On mesure sa température par pyrométrie optique, en prenant comme valeur du pouvoir émissif monochromatique dans le rouge : $\varepsilon_\lambda = 0,44$.

Interprétation.

Langmuir (5) a montré que le tungstène, porté à haute température en présence d'oxygène, se recouvre partiellement d'un film d'atomes d'oxygène. Soit θ_o la fraction de surface occupée par ce film et $\theta_m = 1-\theta_o$ la fraction de surface du métal qui reste nue.

Pour interpréter nos résultats, il est nécessaire d'admettre que le carbone peut diffuser de l'intérieur du métal pour venir réagir avec le film d'oxygène adsorbé. Soit $\overline{v}_i$ la vitesse arithmétique moyenne de déplacement des atomes de carbone dans le tungstène; soit C_i le titre moyen de carbone dans le tungstène (que l'on supposera constant dans une couche d'épaisseur Z); soit g_i la « densité de chocs» des atomes de carbone par seconde et sur une aire de 1 cm² disposée de façon quelconque dans la phase solide; il vient : $g_i = \overline{v}_i.C_i/4$.

Nous supposerons (et c'est là l'hypothèse principale du mécanisme proposé) que chaque atome de carbone, arrivant de l'intérieur pour heurter la surface externe du ruban, *ne réagit que lorsqu'il vient frapper la fraction de surface θ_o recouverte d'oxygène;* par contre il ne réagit pas et il est réfléchi vers l'intérieur quand il frappe la fraction θ_m qui reste nue. (*)

Mécanisme réactionnel.

Le nombre d'atomes de carbone qui réagissent par cm² et par seconde, est : $N(C) = g_i.\theta_o.\ \beta_i$, où β_i est le « rendement de choc interne » sur la fraction de surface θ_o. D'autre part le nombre de molécules d'oxygène qui s'adsorbent par cm² et par seconde, est : $N(O_2) = g_o.\theta_m.\gamma_o$, où g_o est la densité, par seconde, de chocs de molécules d'oxygène et γ_o est la probabilité qu'a chacune de ces molécules de rester adsorbée à chaque choc. En écrivant le bilan de matière, il vient :

$$\theta_m = \frac{g_i\beta_i}{g_i\beta_i + 2g_0\gamma_0} \qquad (2)$$

En exprimant la consommation d'oxygène par le rendement de choc global b_o, rapporté à toute la surface, on a :

$$b_0 = \frac{g_i\beta_i\gamma_0}{g_i\beta_i + 2g_0\gamma_0} \qquad (3)$$

— A haute température (T ⩾ 1 700° K), quand la diffusion du carbone est rapide et le ruban encore riche en carbone, le terme $g_i\ \beta_i$ l'emporte de beaucoup sur le terme $g_o\ \gamma_o$, soit : $\theta_m \mathrel{=}\!\!\!\!\not\,\, 1$ et $b_o \mathrel{=}\!\!\!\!\not\,\, \gamma_o$. Les valeurs de b_o mesurées dans ces conditions [$b_o = 0{,}93$ pour le point (7) de la figure 2] montrent que le rendement d'adsorption γ_o est de l'ordre de grandeur de 1, ce qui est bien en accord avec les conclusions de Langmuir (5).

— A basse température (T ⩽ 1 400° K) au contraire, il vient : $\theta_m \mathrel{=}\!\!\!\!\not\,\, 0$ et $b_o = g_i\ \beta_i/2\ g_o$. Presque toute la surface est recouverte du film d'oxygène et b_o est très faible.

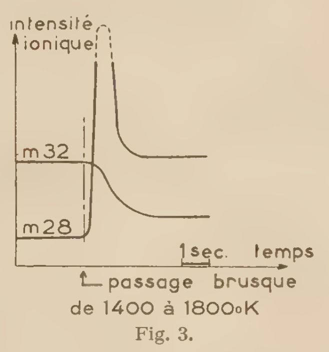


Fig. 3.

— Quand on porte brusquement le ruban de 1 400° K à 1 800° K, on peut prévoir, suivant le mécanisme admis ici, que le processus de diffusion va amener en abondance du carbone sur une surface qui est saturée d'atomes d'oxygène; on doit donc produire, pendant un court instant, une grande quantité d'oxyde de carbone (correspondant à une couche monomoléculaire d'oxygène). C'est effectivement ce que l'on constate : la figure 3 représente la variation du pic 28, décalquée de l'écran de l'oscillographe cathodique; le pic 32 n'accuse par contre aucune anomalie appréciable, ce qui est bien conforme au mécanisme.

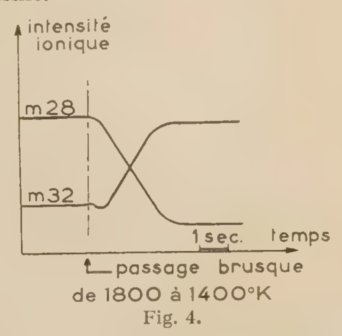


Fig. 4.

— Si au contraire on abaisse brusquement la température du ruban de 1 800 à 1 400° K, la surface primitivement vierge doit se recouvrir d'oxygène et le pic 32 doit accuser un certain retard à l'augmentation, mais il n'y a aucune raison d'observer une augmentation du pic 28, s'il n'existe pas de film de carbone adsorbé. Les variations de ces deux pics, représentées sur la figure 4, sont bien conformes aux prévisions. On remarquera que *ces deux expériences sont des*

(*) On remarquera que cette hypothèse, qui sera justifiée *a posteriori*, revient à supposer *l'absence de « film » de carbone adsorbé.*

preuves directes de l'existence d'un film d'oxygène adsorbé et de l'absence de film de carbone. KLEIN était d'ailleurs déjà parvenu à cette conclusion, en utilisant la technique du microscope à pointe (6).

Détermination de la chaleur de diffusion. — La relation (1) s'écrit encore :

$$u = \frac{g_0}{{}^0g_0} = \frac{1}{1 + \nu_m b_0} \qquad (4)$$

où ${}^0g_0$ est la densité de chocs *en absence de réaction*. En éliminant b_0 entre les relations (3) et (4) et en introduisant : $\nu_m = 2{,}5$ et $\gamma_0 = 1$, il vient :

$$\text{Log}\,\frac{2u(1-u)}{3{,}5u-1} = \text{Log}\,\frac{g_i\beta_i}{{}^0g_0} = -\frac{Q_D + E_i}{RT} + \text{constante} \qquad (*)\ (5)$$

Q_D est la chaleur de diffusion du carbone dans le tungstène et E_i l'énergie d'activation du processus superficiel :

$$C + O \rightarrow CO.$$

La figure 5 présente le résultat du calcul de cette fonction pour les sept premiers points de la figure 2 qui correspondent à un titre en carbone dans le ruban à peu près constant. La pente de la droite passant par les points 1, 2, 3, 4, donne :

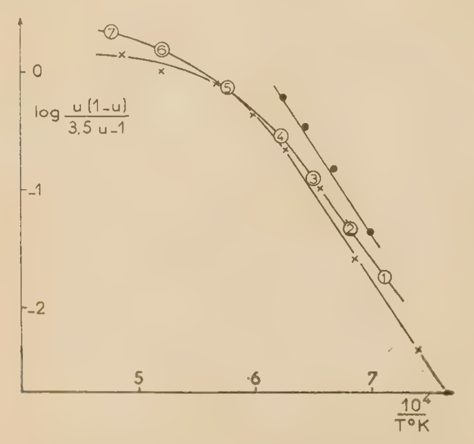


Fig. 5. — Détermination de la chaleur de diffusion du carbone dans le tungstène par mesure de la vitesse de consommation de l'oxygène (points ○), de l'acétaldéhyde (points ×), de l'acétylène (points ●).

$Q_D + E_i = 64$ Kcal/m. Compte tenu de $Q_D = 70 \pm 5$ Kcal/m (cf. 2e partie), il vient : $E_i \not\gg 0$. Ceci signifie vraisemblablement que le rendement de « choc interne » β_i est de l'ordre de grandeur de 1. Le fléchissement accusé par les points 5, 6, 7 tient sans doute au fait que la loi empirique d'ARRHENIUS présente toujours des écarts *par défaut* pour les très grandes vitesses absolues de réactions.

(*) La fonction utilisée dans cette relation n'est autre que la fonction générale Φ définie précédemment (11), fonction qu'il convient d'utiliser pour tout « mécanisme de LANGMUIR » dans lequel le processus d'adsorption dépend de la pression gazeuse et celui de désorption, de la température.

2e PARTIE

LE MÉCANISME DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACÉTALDÉHYDE SUR TUNGSTÈNE

1° Résultats expérimentaux.

a) *Décomposition en régime stationnaire.*

Quand on élève *très progressivement* la température du ruban l'intensité du pic 44 (pic-parent de CH_3-CHO) ne décroit qu'à partir de 1 300° K environ. Sur la figure 6, la courbe en traits pleins joint les points obtenus avec une pression relative d'acétaldéhyde de 1,22. Les variations d'intensité de presque tous les autres pics du spectre de l'acétaldéhyde sont superposables à cette courbe u_e. Seuls les pics 28, 16, 12, 2 et 1 font exception; à titre d'exemple, l'intensité relative v_e (28) est donnée (fig. 7), les variations des autres pics lui étant homologues.

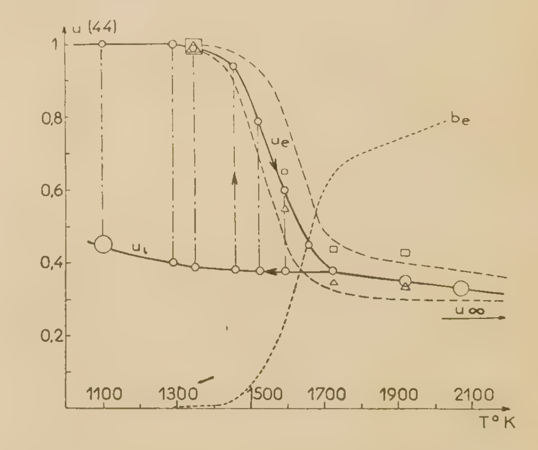


Fig. 6. — Décomposition d'acétaldéhyde pur sur tungstène : le rendement de choc b_e se déduit de la concentration relative u_e grâce à la relation (1).
Pressions relatives d'acétaldéhyde : ○ : 1,22. □ : 1,95. Δ : 0,20.

Un procédé de calcul exposé antérieurement (12) et appliqué aux pics 28, 16 et 12, révèle que les intensités relatives excédentaires $[v_e(m)\text{-}u_e]$ de ces pics, constituent le spectre de l'oxyde de carbone et qu'il se forme bien *une* molécule CO par molécule CH_3CHO décomposée. Les intensités excédentaires des pics 2 et 1 sont dues à de l'hydrogène, mais un calcul d'erreur développé par ailleurs (12) a montré qu'en raison de la recombinaison rapide $2H \rightarrow H_2$ sur les parois, on est incapable de préciser si l'hydrogène est formé sur le ruban à l'état atomique ou moléculaire.

Par analogie avec la décomposition de l'acétaldéhyde en phase homogène (8), il était important de

rechercher la présence de radicaux libres notamment CH_3 — CO (pic 43) CHO, (pic 29), CH_3 (pic 15). Grâce à la méthode ([9]) qui consiste à ioniser les gaz par des électrons accélérés par une tension ajustée pour chaque pic à environ 0,1 volt *au-dessus* du potentiel d'apparition de cet ion dans le spectre de l'acétaldéhyde, nous pouvons affirmer que les concentrations dans le réacteur de ces trois radicaux restent toujours inférieures à 1/1 000 de la concentration d'acétaldéhyde.

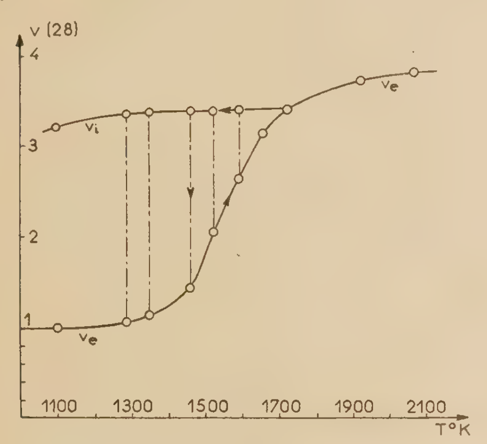


Fig. 7. — Intensité relative du pic 28 dans la décomposition d'acétaldéhyde pur sur tungstène.

b) *Phénomènes d'hystérèse.* — Si l'on commence par porter le ruban à une température élevée (par ex. 1 725° K) telle qu'une part importante de l'acétaldéhyde soit décomposée ($u_e = 0{,}38$) — [c'est l'opé-

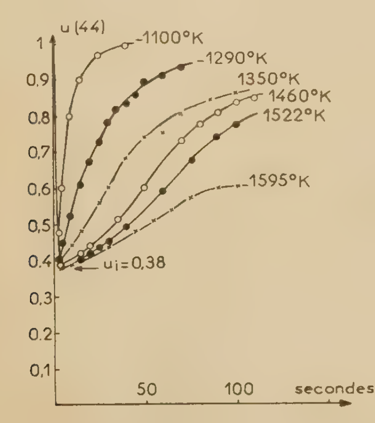


Fig. 8. — Variation en fonction du temps de l'intensité du pic 44 (fraction d'acétaldéhyde non décomposée) après un flash de 10 secondes à 1 725° K, à pression d'acétaldéhyde constante (1,22) et à diverses températures.

ration de « flash »] — puis qu'après une extinction de durée quelconque, on le porte brusquement à une température T inférieure à 1 725° K, on observe qu'en 2 ou 3 s (temps limité par l'inertie du galvanomètre de mesure) l'intensité u diminue jusqu'à une valeur dite « initiale » u_i (voisine de 0,38), puis croît à nouveau pour atteindre en quelques dizaines de secondes la valeur u_e d'équilibre à cette température T. Les figures 8 et 9 montrent ces variations à hystérèse pour diverses températures et diverses pressions.

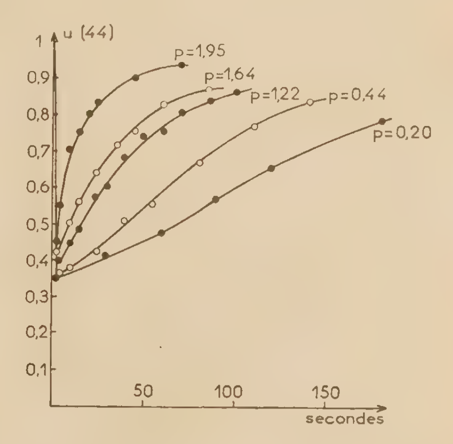


Fig. 9. — Variation en fonction du temps de l'intensité du pic 44 (fraction d'acétaldéhyde non décomposée), après un flash de 10 s à 1 725° K, à température constante (1 350° K) et à diverses pressions d'acétaldéhyde.

Ces phénomènes sont exactement les mêmes pour la série de pics dont l'intensité relative à l'équilibre est identique à celle du pic parent. Pour les pics 28, 16, 12, 2, 1 (spectre de CO et H_2) les hystérèses sont « complémentaires », en ce sens que leurs intensités relatives v atteignent d'abord, en quelques secondes, une valeur initiale v_i (voir fig. 7) puis diminuent lentement jusqu'à la valeur v_e.

2° Hypothèse de la contamination de la surface.

Ces « effets de mémoire » de la surface réactive ne peuvent s'interpréter que par des contaminations et décontaminations rapides qui dépendent de la température. Avant même de rechercher la nature de la substance contaminante, on peut se représenter les phénomènes grâce à l'hypothèse simple suivante (qui sera justifiée *a posteriori*) :

Toute molécule CH_3 — CHO qui frappe la fraction de surface θ qui est « réactive », est décomposée avec un rendement de choc $\beta = 1$ dans tout le domaine de température étudié. Sur la fraction $(1 - \theta)$ qui est « contaminée », le rendement β serait au contraire négligeable.

Un calcul simple montre qu'avec cette hypothèse,

la fraction réactive θ est numériquement égale au rendement de choc global b_A et le « flash » consiste donc à décontaminer la surface pour amener θ à la valeur 0,65, qui est la valeur d'équilibre à cette

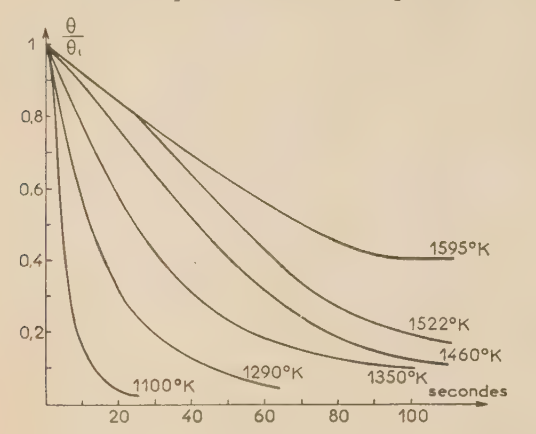


Fig. 10. — Variation en fonction du temps de la fraction de surface active θ (non contaminée) à diverses températures et à pression d'acétaldéhyde constante (1,22), avec $\theta_i = 0,65$. (Courbes transformées des courbes de la figure 8).

température; la diminution de la fraction θ au cours de la contamination ultérieure se calcule alors par la relation :

$$\frac{\theta}{\theta_i} = \frac{1/u - 1}{1/u_i - 1} \qquad (6)$$

C'est ainsi que les réseaux de courbes des figures 10

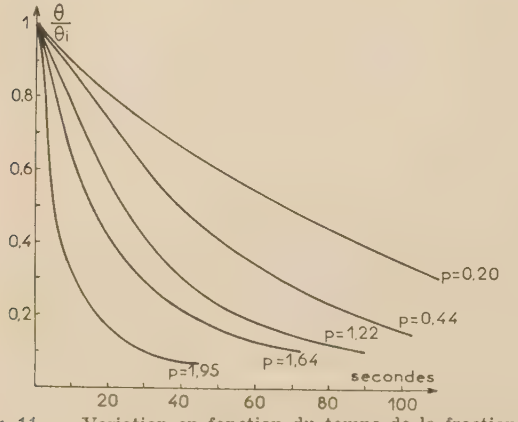


Fig. 11. — Variation en fonction du temps de la fraction de surface active θ (non contaminée) à température constante (1 350° K) et à diverses pressions d'acétaldéhyde, avec $\theta_i = 0,74$ pour $p = 0,20$, $\theta_i = 0,71$ pour $p = 0,44$, $\theta_i = 0,65$ pour $p = 1,22$, $\theta_i = 0,60$ pour $p = 1,64$, $\theta_i = 0,49$ pour $p = 1,95$. (courbes transformées des courbes de la figure 9).

et 11 se déduisent de ceux des figures 8 et 9. La pente en chaque point d'une telle courbe, est une mesure de la vitesse de contamination : $V_c = -d\theta/dt$.

3° Nature de la substance contaminante.

Un grand nombre de substances contaminantes pourrait être envisagé mais une série d'arguments, se complétant les uns les autres, conduit à une identification presque certaine de cette substance.

a) En plus de l'acétaldéhyde, nous avons étudié quantitativement la décomposition de *l'acétylène* : la variation u_e (26) du pic-parent de ce gaz est pratiquement superposée à la variation u_e (44) du pic-parent de CH_3CHO ; il se forme uniquement de l'hydrogène et du carbone; les phénomènes d'hystérèse sont, en tous points, comparables à ceux qui concernent l'acétaldéhyde.

b) Un examen sommaire de la décomposition, dans les mêmes conditions expérimentales, de l'*acétone, du sous-oxyde de carbone* (C_3O_2) et du *bromure de méthylène* (CH_2Br_2) révèle que les mêmes caractères généraux se retrouvent encore pour ces substances (augmentation rapide de la vitesse de décomposition entre 1 300 et 1 700° K; absence de radicaux libres; variations avec hystérèse). Le phénomène de contamination du tungstène est donc très général et son interprétation ne peut faire appel qu'*à un élément ou composé commun à toutes les substances qui ont été expérimentées.*

c) On pourrait assurément invoquer comme contaminant, l'un des gaz présents comme impureté dans l'enceinte *métallique* vidée du spectromètre de masse : O_2, CO, H_2O,... mais il convient de remarquer que les vitesses de contamination ne sont que très faiblement modifiées par la présence de *fortes* pressions relatives d'oxygène (cf. 3e partie), d'oxyde de carbone (fourni par la décomposition de CH_3CHO) ou de vapeur d'eau (essais annexes que nous avons effectués) (*).

Il ne reste donc, comme seule explication possible, que *l'empoisonnement de la surface par le carbone.* Mais le carbone formé en surface diffuse vers l'intérieur du ruban; la concentration stationnaire de carbone dans le métal décroît donc régulièrement à partir de la surface; il est plus commode de se faire l'image d'une « *croûte carbonée* » de composition et d'épaisseur inconnues (on verra plus loin une estimation de l'épaisseur équivalente de cette croûte, *en lui supposant* la composition CW). *Tout se passe donc comme si* la fraction de surface « contaminée » était la fraction θ_c occupée par cette croûte carbonée.

(*) Le tungstène porté à haute température peut émettre spontanément des ions K^+ et Na^+ provenant des sels inclus dans le métal au cours de sa métallurgie. Nous n'avons pu trouver aucune relation entre cette émission d'ions positifs par le ruban et son activité catalytique dans les réactions de décomposition.

4° Mécanisme réactionnel.

Régime stationnaire.

Soit γ_A la probabilité qu'a une molécule d'être adsorbée au cours d'un choc sur la fraction θ_m de surface qui reste nue, cette adsorption étant suivie d'une décomposition dans l'interface. Soit β_{AC} la probabilité de décomposition pour une molécule qui frappe la fraction de surface θ_c. Le nombre de molécules qui disparaissent (par cm² et par seconde) est :

$$N_A = g_A(\theta_m\gamma_A + \theta_C\beta_{AC})$$

où g_A est la densité, par seconde, de chocs de molécules d'acétaldéhyde. Le carbone étant considéré comme un fluide mobile dans le tungstène, on écrit que le nombre d'atomes de carbone quittant la surface (par cm² et par seconde) est : $N_c = g_i\theta_c$. En écrivant le bilan de matière pour le carbone, il vient :

$$\theta_m = \frac{g_i}{g_i + g_A\gamma_A} \qquad (7)$$

et le rendement de choc global est :

$$b_A = \frac{N_A}{g_A} = \frac{\gamma_A(g_i + g_A\beta_{AC})}{g_i + g_A\gamma_A} \qquad (8)$$

— Aux basses températures ($T \leqslant 1\,400°$ K) la diffusion du carbone est lente : g_i est petit, d'où : $\theta_m \neq 0$ et $b_A \neq \beta_{AC}$; presque toute la surface est occupée par la croûte carbonée et l'absence de décomposition qu'on observe dans ces conditions signifie que β_{AC} est très petit ($\leqslant 10^{-3}$ d'après la limite de sensibilité de nos mesures).

— Au contraire au-dessus de 1 700° K, la vitesse de diffusion l'emporte de beaucoup sur la vitesse de réaction (*) et il vient : $\theta_m \neq 1$ et $b_A \neq \gamma_A$.

Presque toute la surface est nue; le rendement de choc apparent b_A est trouvé égal à un, ce que nous interprétons en disant que γ_A est égal à un.

Nous confirmons donc bien par ce mécanisme l'hypothèse selon laquelle la surface se divise en deux fractions, l'une $\theta = \theta_m$ réactive, sur laquelle le rendement de choc est voisin de un et l'autre $1 - \theta = \theta_c$ contaminée, sur laquelle le rendement de choc est voisin de zéro. En supposant que le rendement de choc conserve ces valeurs dans tout le domaine de température étudié, la variation de u_e entre 1 400° K et 1 700° K doit être *uniquement* attribuée à l'augmentation, exponentielle avec la température, du terme g_i c'est-à-dire de la vitesse de diffusion du carbone dans le tungstène.

(*) Bien que le rendement de choc soit voisin de un, la vitesse de réaction est très faible *en valeur absolue*, du fait de la basse pression de gaz utilisée (10^{-5} mm Hg).

La relation (1) s'écrit encore en fonction des densités de choc g_A et ^0g_A, respectivement en présence et en absence de réaction :

$$g_A = {}^0g_A \cdot \frac{1}{1 + \nu_m b_A} \qquad (9)$$

En introduisant les valeurs $\gamma_A = 1$ et $\beta_{AC} = 0$, on calcule

$$\frac{g_i}{^0g_A} = \frac{u_e(1 - u_e)}{(1 + \nu_m)u_e - 1} = \Phi_A \qquad (10)$$

C'est encore ici la fonction Φ qui intervient. Pour un réacteur donné (ν_m donné), les fonctions Φ_o de la relation (5) et Φ_A de la relation (10) sont la *même* fonction de la concentration relative u_e de la substance considérée; on comprend donc maintenant *la grande similitude entre les vitesses de consommation d'oxygène* (fig. 2) *d'acétaldéhyde* (fig. 6) *et d'acétylène* : ces grandeurs ne dépendent en effet de la température que par un seul et même facteur : g_i. Les courbes Log Φ_A *vs* 1/T pour l'acétaldéhyde et l'acétylène sont données figure 5. Les pentes des droites passant par les points obtenus aux plus basses températures donnent :

$$Q_D = 70 \pm 5 \text{ kcal/mole}$$

valeur en excellent accord avec celle de ANDREWS et DUSHMAN (7) : 72 kcal.

Variation de u_e avec la pression. — En différenciant l'expression (10) de u_e en fonction de ^0p_A (qui est proportionnel à ^0g_A), nous avons déduit de la courbe expérimentale obtenue à la pression relative 1,22, les deux courbes (en pointillé, fig. 6) qui correspondraient aux pressions de 1,95 et de 0,20. Si l'accord entre ces courbes et les quelques points expérimentaux n'est pas très bon, on constate cependant que les déplacements sont dans le sens et de l'ordre de grandeur qu'on attend.

Etude de la vitesse de contamination V_c. — Avant que ne s'établisse le régime d'équilibre stationnaire entre les processus qui respectivement alimente et entame la croûte carbonée, la vitesse de contamination V_c se calcule par la relation (11), où σ_c est l'aire occupée par *un* atome de carbone sur la surface.

$$V_C = -\frac{d\theta_m}{dt} = \frac{^0g_A\theta_m\sigma_C}{1 + \nu_m\theta_m} - g_i(1 - \theta_m)\sigma_C \qquad (11)$$

Variation de V_c dans le temps. — Les courbes des figures 10 et 11 montrent que la vitesse de contamination est constamment décroissante (*).

L'équation (11) confirme bien ce résultat : chacun des deux termes du second membre décroît constamment quand θ_m passe de θ_i à θ_e.

Influence de la pression sur V_c. — L'expression (11) indique que V_c devrait être une fonction linéaire croissante de ^0g_A et par conséquent de la pression ^0p_A d'acétaldéhyde. La figure 12 représente les pentes initiales des courbes (11) en fonction de cette pression. Si l'on retrouve bien le caractère

(*) On verra ultérieurement (15) qu'il n'en est pas du tout ainsi dans les réactions d'oxydation à la surface du platine et cette différence de comportement sera attribuée au fait que le platine n'est pas un métal carburable.

croissant de la fonction, il semble par contre que le caractère linéaire ne soit pas observé. Toutefois, vue la difficulté d'obtenir des résultats précis dans les mesures des variations à hystérèse les plus rapides (portant sur quelques secondes seulement), il n'est pas possible d'affirmer que le point correspondant à la pression 1,95 soit réellement un point aberrant.

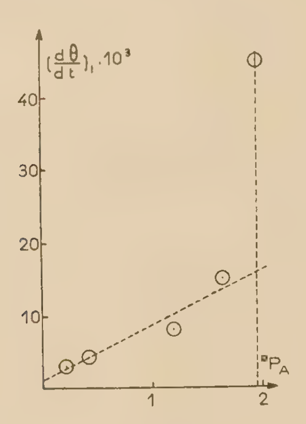


Fig. 12. — Vitesse de contamination initiale en fonction de la pression d'acétaldéhyde.

Influence de la température sur V_c. — La 2e colonne du tableau I donne les vitesses initiales de contamination déduites des courbes de la figure 10. Grâce à la relation (11) on peut en déduire *le nombre* $1/\sigma_c$ *d'atomes de carbone nécessaires pour contaminer* 1 *cm*^{2} de la surface de tungstène (3e colonne du tableau) [16]. Comme on le voit, ce nombre augmente avec la température, ce qui serait totalement incompréhensible dans l'hypothèse d'un film de carbone adsorbé. On l'interprète au contraire aisément dans l'image du « fluide » de carbone mobile dans le tungstène : $1/\sigma_c$ est le nombre d'atomes de carbone contenus dans un élément de croûte carbonée dont l'aire externe est de 1 cm^2. Les présents résultats montrent donc que l'épaisseur Z de la croûte qui participe aux réactions gaz-solide, augmente avec la température. Pour se rendre compte de l'ordre de grandeur de l'épaisseur absolue de cette couche, on peut *supposer* qu'elle est constituée de carbure CW pur : un film monomoléculaire de ce carbure contiendrait 1,4 .10^{15} atomes de carbone par cm^2.

L'épaisseur de la croûte de carbure serait donc d'environ 10 couches atomiques à 1 100° K et de 150 couches vers 1 500° K.

TABLEAU I

T° K	$-d\theta_i/dt . 10^2$	$1/\sigma_c . 10^{-16}$
1 100	9,3	1,5
1 290	3,0	4,7
1 350	1,45	9,5
1 460	0,79	16
1 525	0,54	22
1 595	0,50	19

3e PARTIE

DÉCOMPOSITION ET OXYDATION SIMULTANÉES DE L'ACÉTALDÉHYDE SUR TUNGSTÈNE.

1° Résultats expérimentaux.

Si l'on introduit simultanément dans le réacteur de l'acétaldéhyde et de l'oxygène sous des pressions comparables, les résultats obtenus séparément avec les gaz purs sont modifiés comme suit :

a) La courbe d'équilibre $u_e(44)$ est légèrement déplacée vers les basses températures, mais cette faible augmentation de la vitesse de consommation de l'acétaldéhyde est à peine supérieure à la marge des erreurs expérimentales.

b) L'oxygène est également consommé et la courbe d'équilibre u_e (32) est presque superposable à la courbe u_e (44) ainsi qu'à la courbe I de la figure 2 obtenue pour l'oxygène pur sur un ruban carburé.

c) Les produits de la réaction sont encore ici CO et H_2 (pas de CO_2).

d) Les courbes d'hystérèse (fig. 13 et 14) montrent d'abord que la présence d'oxygène *diminue légèrement* la vitesse de contamination relative à la décomposition de l'acétaldéhyde. Elles montrent surtout que

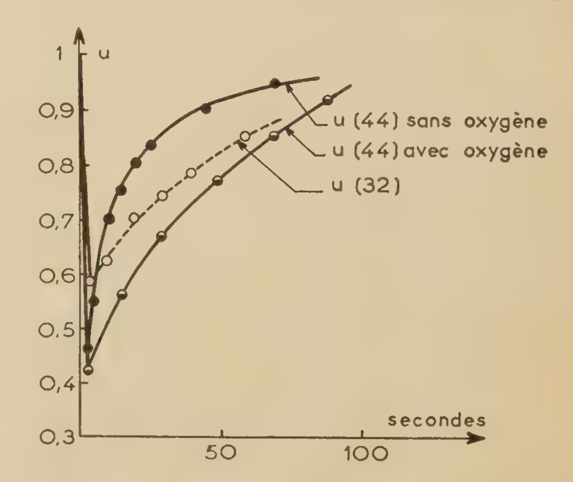


Fig. 13. — Influence de l'oxygène sur les phénomènes d'hystérèse : expériences à 1 350° K, avec une pression relative d'acétaldéhyde de 1,95 et une pression relative d'oxygène de 1,50.

le pic-parent de l'oxygène subit des variations à hystérèse comparables à celles trouvées pour les pics de l'acétaldéhyde. Ce résultat est d'autant plus intéressant que l'on observe rien de semblable dans le cas de l'oxygène pur. Il existe donc, pour la réaction de consommation

de l'oxygène, une fraction de surface réactive θ' et une vitesse de contamination $V_c = -d\theta'/dt$,

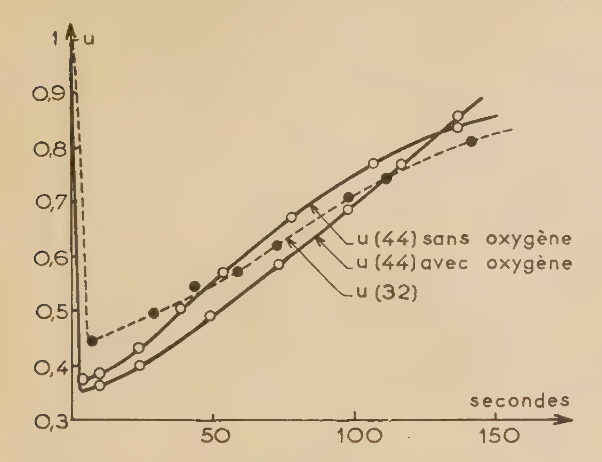


Fig. 14. — Influence de l'oxygène sur les phénomènes d'hystérèse : expériences à 1 350° K avec une pression relative d'acétaldéhyde de 0,44 et une pression relative d'oxygène de 0,75.

qui sont, dans chaque cas, *de l'ordre de grandeur* mais *légèrement inférieures* aux grandeurs correspondantes θ et $V_c = -d\theta/dt$ de l'acétaldéhyde.

2° Interprétation.

Dans le cas général, chaque cm² de la surface de tungstène se divise en trois fractions θ_m, θ_o et θ_c, respectivement nue, recouverte du film d'oxygène et occupée par la croûte carbonée. Six processus d'interaction gaz-solide sont alors à envisager, à savoir les chocs d'acétaldéhyde et d'oxygène sur chacune de ces trois fractions de surface (voir fig. 15).

Le fait que les phénomènes d'hystérèse soient quasiment les mêmes pour O_2 et pour CH_3CHO, ne peut s'interprêter qu'en admettant que la *croûte carbonée* sur laquelle la décomposition de l'acétaldéhyde ne se fait pas, *constitue également une surface contaminée pour la réaction de consommation d'oxygène* : quand une molécule O_2 frappe cette croûte carbonée, sa probabilité β_{oc} de réaction serait très faible (*).

Il s'ensuit que les molécules d'oxygène consommées ne peuvent être que celles qui frappent le tungstène nu et s'y adsorbent. Le film θ_o d'oxygène adsorbé peut d'ailleurs être entamé par deux processus :

(*) Ce résultat peut être rapproché de ceux obtenus dans ce laboratoire par X. Duval ([4]) dans l'étude de la combustion de filaments de carbone dans de l'oxygène à basse pression; cet auteur a pu montrer que le rendement de choc de l'oxydation est toujours inférieur à 10^{-3} (cette valeur maxima étant atteinte aux environs de 1 400° K). X. Duval a prouvé de plus qu'il n'existe pas de film d'oxygène adsorbé à la surface du carbone.

— Par « choc interne » de carbone : on a admis en effet, dans la 1re partie, que les atomes de carbone pouvaient à haute température acquérir une mobilité suffisante dans le tungstène pour venir réagir (avec une probabilité $\beta_i \neq 1$) au cours de chaque « choc » dirigé de l'intérieur du métal vers la surface occupée par le film d'oxygène (*).

— Par choc de molécule gazeuse d'acétaldéhyde : β_{AO} est probablement voisin de 1; il faut en effet rendre compte du fait que la vitesse de consommation de CH_3-CHO est à peine modifiée quand on lui ajoute de l'oxygène, c'est-à-dire quand la surface de tungstène primitivement nue est recouverte, en totalité ou en partie, par un film d'oxygène. Ceci ne peut s'expliquer que si la probabilité β_{AO} qu'a une molécule d'acétaldéhyde de disparaître en heurtant le film θ_o est aussi grande que lorsqu'elle frappe le métal nu.

En résumé, l'oxygène ne serait consommé qu'au cours des chocs sur le métal nu ($\theta' = \theta_m$), tandis que l'acétaldéhyde serait consommé au cours de chocs aussi bien sur le métal nu que sur le film d'oxygène (soit : $\theta = \theta_m + \theta_o$).

3° Traitement mathématique.

A chaque instant, la fraction de surface θ_c occupée par la croûte carbonée résulte de la compétition entre le processus n° 1 qui l'alimente et les processus n° 5 et 8 qui l'entament (fig. 15); on calcule :

$$\frac{1}{\sigma_C}\frac{d\theta_C}{dt} = g_A\gamma_A\theta_m - g_0\beta_{0C}\theta_C - g_i\theta_C \qquad (12)$$

La fraction θ_o résulte de même de la compétition entre les processus n° 4 d'une part et n° 3 et 9 d'autre part :

$$\frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{d\theta_0}{dt} = g_0\gamma_0\theta_m - g_A\beta_{A0}\theta_0 - g_i\theta_0 \qquad (13)$$

a) *Régime stationnaire.* — Les valeurs stationnaires des fractions de surface et des rendements globaux de consommation de gaz sont obtenus en annulant les dérivées par rapport au temps, soit :

$$\begin{cases} \theta_C = \dfrac{\omega_C}{\omega_C + \omega_m + \omega_0} \\ \theta_0 = \dfrac{\omega_0}{\omega_C + \omega_m + \omega_0} \\ \theta_m = \dfrac{\omega_m}{\omega_C + \omega_m + \omega_0} \end{cases} \quad \text{avec} \quad (14) \quad \begin{cases} \omega_C = g_A\gamma_A(g_A\beta_{A0} + g_i) \\ \omega_0 = g_0\gamma_0(g_0\beta_{0C} + g_i) \\ \omega_m = (g_A\beta_{A0} + g_i)(g_0\beta_{0C} + g_i \end{cases}$$

(*) Il est évident que dans la réalité, les trois fractions θ_c θ_o θ_m ne sont pas nettement séparées mais au contraire intimement entremêlées. Il conviendrait donc de considérer, en plus, la mobilité superficielle des atomes de carbone qui leur permet de se déplacer des sites θ_c où ils sont formés aux sites voisins θ_o où ils sont oxydés. Nous négligerons ce terme en comparaison de celui relatif à la mobilité du carbone dans la phase solide; l'accord constaté entre les résultats et la théorie basée sur cette approximation en constitue une justification *a posteriori*.

$$b_{\text{A}} = \frac{\gamma_{\text{A}}\omega_m + \beta_{\text{AO}}\omega_0}{\omega_{\text{C}} + \omega_m + \omega_0} \quad \text{et} \quad b_0 = \frac{\gamma_0\omega_m + \beta_{\text{OC}}\omega_{\text{C}}}{\omega_{\text{C}} + \omega_m + \omega_0} \tag{15}$$

A haute température, la diffusion du carbone dans le tungstène est rapide : g_i est beaucoup plus grand que g_o et g_{A}, d'où : $\theta_m \simeq 1$, $b_{\text{A}} \simeq \gamma_{\text{A}}$, $b_o \simeq \gamma_o$. La surface de tungstène est perpétuellement dénudée et il y a forte consommation de CH_3CHO et de O_2, soit exactement comme si chacun des deux gaz était introduit seul dans le réacteur.

A basse température au contraire on néglige g_i devant g_o et g_{A}. Si β_{OC} est petit et β_{AO} voisin de 1, comme le suggèrent les expériences d'hystérèse, on retrouve bien : $b_{\text{A}} \simeq 0$ et $b_o \simeq 0$, mais on obtient de plus : $\theta_c \simeq 1$: la surface est entièrement occupée par la croûte carbonée, *comme s'il n'y avait pas d'oxygène.*

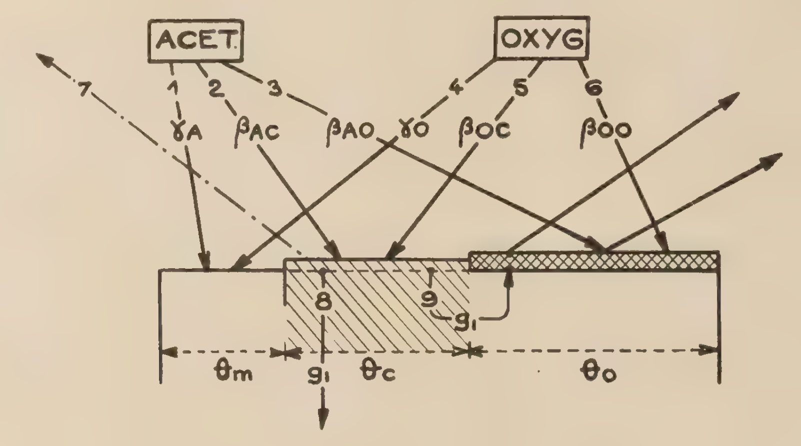


Fig. 15. — Récapitulation des processus élémentaires.

N° 1. Adsorption d'acétaldéhyde par choc sur le métal nu, suivie de la décomposition dans l'état adsorbé. Le rendement d'adsorption γ_{A} est de l'ordre de grandeur de un (interprétation des résultats de la 2e partie).

N° 2. — Choc d'acétaldéhyde sur la croûte carbonée ; rendement $\beta_{\text{AC}} \simeq 0$, ce qui traduit l'hypothèse de la contamination par le carbone.

N° 3. — Choc d'acétaldéhyde sur le film d'oxygène; rendement β_{AO} de l'ordre de 1 (interprétation des résultats de la 3e partie).

N° 4. — Adsorption d'oxygène par choc sur le métal nu; rendement γ_{O} de l'ordre de 1 (résultats de la 1re partie et résultats de LANGMUIR).

N° 5. — Choc d'oxygène sur la croûte carbonée; rendement β_{OC} très petit (interprétation des résultats de la 3e partie).

N° 6. — Choc d'oxygène sur le film d'oxygène; on admet évidemment : $\beta_{\text{OO}} = 0$.

N° 7. — Évaporation du film d'acétaldéhyde adsorbé avant sa décomposition; processus cité pour mémoire, qui n'intervient pas dans les réactions sur tungstène, mais joue un rôle important sur platine [15].

N° 8. — Diffusion du carbone dans la masse du tungstène : base de l'interprétation des phénomènes d'hystérèse (cf. 2e partie).

N° 9. — Oxydation du carbone contenu dans le tungstène, par choc « interne » sur le film d'oxygène : processus qui règle la décarburation par l'oxygène (cf. 1re partie) et intervient dans certaines expériences d'hystérèse (cf. 3e partie).

La fraction θ_o recouverte du film d'oxygène semble donc généralement faible : à haute température la plus grande part de la surface est nue, à basse température elle est recouverte de carbone. Il convient donc de rechercher quelle est la plus grande perturbation que peut apporter la présence d'oxygène dans la vitesse de consommation de CH_3CHO.

Compte tenu des approximations justifiées plus haut ($\gamma_{\text{O}} = \gamma_{\text{A}} = \beta_{\text{AO}} = 1$ et $\beta_{\text{OC}} = 0$), on vérifie que la fonction $\theta_{\text{O}} = f(g_i)$ admet un maximum pour $g_i = g_{\text{A}}$, dont la valeur est : $(\theta_{\text{O}})_{\max} = g_{\text{O}}/(g_{\text{O}} + 4g_{\text{A}})$. Les valeurs correspondantes des rendements de choc sont :

$$b_{\text{A}} = \frac{g_0 + 2g_{\text{A}}}{g_0 + 4g_{\text{A}}} \quad \text{et} \quad b_0 = \frac{2g_0}{g_0 + 4g_{\text{A}}}$$

En l'absence d'oxygène on aurait : $b_{\text{A}} = 0{,}50$
En présence d'une pression d'oxygène égale à celle de CH_3CHO, on a $g_{\text{A}} \simeq g_{\text{O}}$, d'où : $b_{\text{A}} \simeq 0{,}6$ et $b_{\text{O}} \simeq 0{,}4$.

On parvient donc à ce résultat que, *dans les conditions les plus favorables* (c'est-à-dire à la température *pour laquelle $g_i = g_{\text{A}}$), le rendement de choc de consommation de l'acétaldéhyde n'est augmenté que de* 0,1 *quand la pression d'oxygène passe de zéro à une valeur voisine de celle de l'acétaldéhyde. Simultanément le rendement de choc de consommation d'oxygène ne diffère de celui de l'acétaldéhyde que de* 0,2. Ces résultats théoriques sont bien en accord avec le fait expérimental que les vitesses globales de consommation de ces deux gaz, en régime stationnaire, apparaissent comme des grandeurs à peu près indépendantes.

b) *Vitesses de contamination.* — Les vitesses initiales de contamination V_c (relative à CH_3CHO) et V'_c (relative à O_2) se déduisent comme précédemment des pentes des courbes de la figure 13. En affectant de l'indice « *s* » les paramètres qui se rapportent aux expériences sans oxygène et « *a* » ceux avec oxygène, on obtient :

$$\frac{V_{Ca}}{V_{Cs}} = 0{,}40 \qquad \text{et} \qquad \frac{V'_C}{V_{Ca}} = 0{,}87$$

Mais on peut également calculer ces mêmes grandeurs par substitution numérique dans les relations (12) et (13), il vient (voir [16]) :

$$\frac{V_{Ca}}{V_{Cs}} = 0{,}55 \qquad \text{et} \qquad \frac{V'_C}{V_{Ca}} = 1{,}16$$

Les valeurs calculées et observées sont bien du même ordre de grandeur et l'on retrouve même ce fait que la présence d'oxygène diminue légèrement la vitesse de contamination pour la réaction de consommation de l'acétaldéhyde.

CONCLUSION

La figure 15 présente le schéma récapitulatif du mécanisme que nous proposons pour les réactions de décomposition et d'oxydation de vapeurs organiques à la surface du tungstène. Ce mécanisme repose essentiellement sur les hypothèses suivantes :

— *La contamination de la surface par le carbone :* quand une molécule organique ou une molécule d'oxygène vient heurter la fraction de surface occupée par du carbone, sa probabilité de réaction est négligeable en comparaison de celle qui est relative aux chocs sur le tungstène nu.

— *La diffusion du carbone dans le tungstène :* la fraction de surface contaminée par le carbone résulte, à chaque instant, de la compétition entre la réaction de décomposition du gaz (qui apporte du carbone) et la diffusion du carbone de la surface vers l'intérieur du métal.

— *Les deux réactions élémentaires du film atomique d'oxygène* qui se forme à la surface du métal en presence d'oxygène : il y a réaction « d'oxydation » chaque fois que ce film est heurté par une molécule organique provenant de la phase gazeuse, ou encore par un atome de carbone diffusant de l'intérieur du métal.

Ces hypothèses sont justifiées par le fait qu'elles conduisent à un mécanisme cohérent et qui rend compte de *tous* nos résultats expérimentaux. Elles sont encore confirmées par l'étude de ces mêmes réactions à la surface d'un filament de carbone pur (*) et à la surface d'un ruban de platine ([13, 15]) : ce métal n'étant pas carburable, tous les phénomènes associés dans ce travail à une diffusion du carbone dans le métal doivent disparaître et c'est bien ce que l'on constate.

(*) Travail en cours.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. R. Andrews. — *J. Phys. Chem.*, 1923, **27**, 270.
(2) F. O. Rice et H. T. Byck. — *Proc. Roy. Soc.*, 1931, **132-A**, 50.
(3) L. Belchetz. — *Trans. Farad. Soc.*, 1934, **30**; 170.
L. Belchetz et E. K. Rideal. — *J.A.C.S.*, 1935, 57, 1168 et 2466.
(4) X. Duval. — *Ann. de Chim.*, 1955, **10**, 903 et *Thèse*, Nancy, 1954.
(5) I. Langmuir. — *J.A.C.S.*, 1915, **37**, 1139.
(6) R. Klein. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1177 et 1954, **22**, 1406.
(7) M. R. Andrews et S. Dushman. — *J. Phys. Chem.*, 1925, **29**, 462.
(8) M. Letort. — *J. Chim. Phys.*, 1937, **34**, 265.
(9) G. C. Eltenton. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 455.
(10) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 423.
(11) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 359.
(12) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 369.
(13) P. Le Goff. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 380.
(14) P. Le Goff et M. Letort. — *C. R.*, 1954, **239**, 970.
(15) P. Le Goff et M. Letort. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 480.
(16) P. Le Goff. — *Thèse*, Nancy, 1955.

DISCUSSION

Mme F. Berz. — Comment avez-vous évalué la concentration absolue de l'aldéhyde et des produits de décomposition à partir de la hauteur des pics? Cela est difficile car : 1° il y a un pompage continuel par le spectromètre de masse; 2° l'efficacité d'ionisation varie avec le gaz, c'est-à-dire que des pics de même hauteur de deux gaz différents ne correspondent pas à des pressions partielles égales de ces gaz.

P. Le Goff. — La pression stationnaire absolue d'argon dans le réacteur est calculée à partir de mesures de pressions effectuées à l'aide de manomètres placés immédiatement en amont et en aval du réacteur.

L'estimation des pressions *relatives* des autres gaz, par comparaison des intensités de pics des spectres de masse, suppose évidemment que les vitesses de pompage de tous ces gaz obéissent à la même loi de diffusion moléculaire de Knudsen. Cette dernière hypothèse est à la base même de l'analyse de gaz par spectrométrie de masse et sa validité ne pourrait être contestée que dans le cas de deux gaz dont les poids moléculaires seraient très différents, par exemple pour des dosages d'hydrogène dans des mélanges gazeux complexes.

P. Trambouze. — Comment expliquez-vous le phénomène de décarburation si la vitesse d'adsorption de O_2 sur le tungstène carburé est très faible?

P. Le Goff. — Dès que l'on cesse d'introduire de l'acétaldéhyde dans le réacteur, le ruban restant allumé, la concentration superficielle de carbone sur le tungstène doit tomber à une valeur très faible, puisque la surface n'est plus alimentée en carbone et que la diffusion du carbone vers l'intérieur reste inchangée. La surface du métal est donc presque entièrement dénudée et de l'oxygène peut venir s'y adsorber, dès qu'on admet ce gaz dans le réacteur.

On pourrait songer à examiner la réaction de l'oxygène sur la couche superficielle de carbone, par exemple en éteignant le ruban *avant* de couper l'arrivée d'acétaldéhyde et en le rallumant *après* l'introduction d'oxygène. Malheureusement cette expérience n'est pas réalisable, pour la raison suivante : après une longue extinction du ruban, le premier réallumage provoque, pendant quelques secondes, l'apparition d'un spectre de masse très riche, dû sans doute à la désorption des vapeurs de graisse et d'huile, qui s'étaient adsorbées sur le ruban et sur les pièces métalliques voisines. Il est donc nécessaire de commencer toute série de mesures par un dégazage du ruban à haute température... mais, pendant cette même opération, le carbone superficiel disparaît par diffusion vers l'intérieur du métal.

G. Schay. — Quelle est la signification de la température du ruban en ce qui concerne les molécules de la vapeur organique qui se décompose? Est-ce que ces molécules acquièrent cette température pendant l'acte de l'adsorption qui précède la décomposition?

P. Le Goff. — Il existe peu de résultats expérimentaux concernant l'accommodation énergétique de molécules *organiques* sur des surfaces métalliques *portées à haute température*. MM. Niclause et Duval travaillant dans le laboratoire de M. le Professeur Letort ont montré que le coefficient d'accommodation de l'énergie interne, pour la vapeur d'acétaldéhyde, sur platine, vers 1 000° C, est compris entre 0,1 et 0,4. Il est probable que ce coefficient a également une valeur nettement inférieure à 1, dans le cas de nos réactions sur tungstène. Ceci signifierait donc que la « température interne » des molécules réagissantes est très inférieure à la température de la surface métallique.

SUR L'INTERACTION ENTRE LA SURFACE D'UN FILM TRANSPARENT DE NICKEL OBTENU PAR ÉVAPOPATION ET LES ATOMES DE XÉNON ADSORBÉS

par R. SUHRMANN

avec la collaboration de von E.A. DIERK, B. ENGELKE, H. HERMANN et K. SCHULZ.

(Manuscrit reçu le 28-2-1956*)*

(Traduit par R. COLLONGUES)

SOMMAIRE

Les auteurs ont utilisé pour leurs recherches des films transparents de nickel obtenus par évaporation; ils ont mesuré à l'aide d'une méthode photoélectrique la variation $\Delta\Phi$ du travail d'extraction des électrons et d'autre part la variation de la résistance électrique R pendant l'adsorption sur ces films du xénon sous basse pression et à basse température. $\Delta\Phi$ varie d'une manière réversible et diminue de 0,7 V au maximum par adsorption de xénon; R varie d'une manière réversible et augmente de 0,6 %. Les deux phénomènes s'expliquent par une interaction entre le réseau cristallin superficiel du nickel et les atomes du xénon qui pénètrent dans les lacunes de la surface. Ces atomes sont polarisés et entravent les déplacements des électrons à la surface du film.

I. — DONNÉES DU PROBLÈME

D'après les mesures de Mignolet (1) le potentiel de contact d'un film de nickel évaporé sous vide élevé varie par adsorption de xénon d'une quantité ΔU positive: $\Delta U = + 0{,}85$ V c'est-à-dire que le travail d'extraction des électrons ϕ de la surface du nickel diminue de 0,85 V par adsorption du gaz rare.

D'après les essais de Mignolet, on observe le même phénomène par adsorption de l'argon mais l'augmentation du potentiel de contact est seulement $\Delta U = + 0{,}03$ V. Ces résultats s'expliquent par une polarisation des atomes de gaz rares adsorbés: leurs électrons subiraient par suite de l'adsorption un déplacement vers la surface du film.

D'autre part, des expériences sur l'influence de l'argon adsorbé sur la résistance électrique des films transparents du nickel ont montré (2) que la résistance ne variait pas par adsorption du gaz rare. Il faut noter cependant que le nombre d'atomes d'argon adsorbés à 90°K sous 10^{-2} mm Hg est seulement de $2{,}0 . 10^{14}$ par cm² de surface géométrique alors que le nombre d'atomes de xénon adsorbés dans les mêmes conditions est $23{,}8 . 10^{14}$.

Un fait particulièrement surprenant est l'importante variation du potentiel de contact pendant l'adsorption du xénon. C'est pourquoi nous avons vérifié le résultat de Mignolet par la méthode photoélectrique en mesurant la sensibilité photoélectrique spectrale de la surface du film avant et après l'adsorption du xénon et en calculant le travail d'extraction des électrons et sa variation $\Delta\Phi$. Dans une autre série d'expériences nous avons mesuré la quantité de xénon adsorbé sur des films transparents de nickel et la variation de la résistance électrique résultant de cette adsorption.

II. — RÉSULTATS

a) Variation du travail d'extraction des électrons.

Les expériences étaient effectuées sous des vides élevés; l'appareil isolé par des vannes à mercure devait tenir le vide pendant une nuit.

Les films de nickel étudiés sont préparés par évaporation d'un fil chauffé électriquement et condensation de la vapeur sur la paroi de verre de la cellule photoélectrique. Pendant la condensation du film, la cellule est refroidie à 0°9 K puis réchauffée à la température ordinaire. On recuit ensuite le film à 100° C pendant une heure puis on refroidit à nouveau la cellule à 90° K. La résistance du film est alors de 15 Ω à 90° K ce qui correspond à une épaisseur de 180 Å environ.

La cellule se trouve entre la partie I de l'appareil dans laquelle on introduit le gaz et la partie II dans laquelle s'effectue la détermination de la pression et l'évacuation des gaz. Le gaz introduit sous une pression de 10^{-3} mm Hg circule donc de la partie I à la partie II en passant sur le film de nickel.

La figure 1 montre la variation de la sensibilité photoélectrique du film refroidi pour une longueur

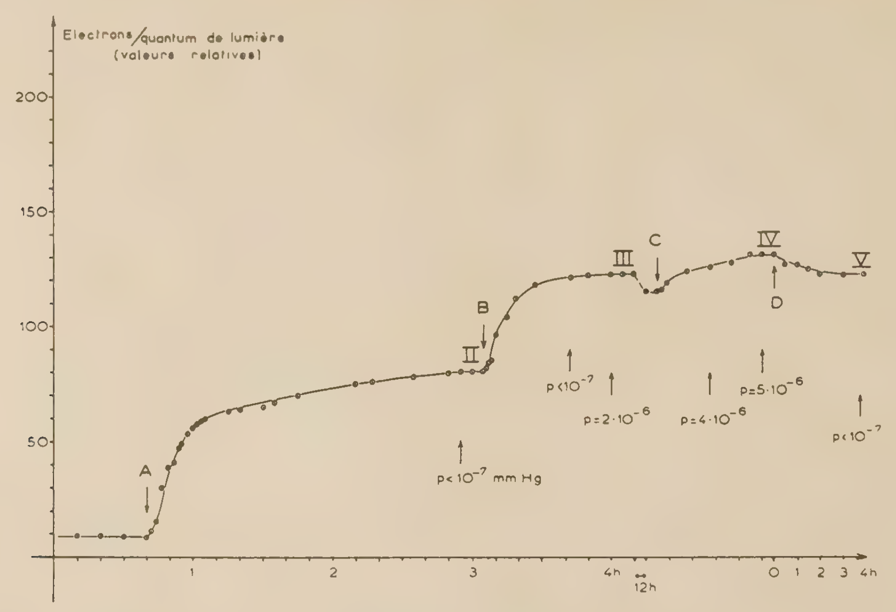


Fig. 1. — Variation de la sensibilité photoélectrique pour $\lambda = 237$ mµ d'un film de nickel pendant l'adsorption du xénon, le réseau du nickel étant parfaitement ordonné. T = 90° K. Additions de xénon en A, B et C. Évacuation du xénon en D.

d'onde $\lambda = 237$ mµ; le temps d'observation est indiqué en abscisses. Au point A on refroidit le film, la pression de xénon étant $3{,}1 . 10^{-5}$ mm Hg. Pendant l'adsorption du gaz, la sensibilité photoélectrique croît d'une manière exponentielle jusqu'à une valeur limite qui n'est atteinte qu'après 2 h environ. Cependant l'équilibre de pression en l'absence de film s'établit en quelqucs minutes.

En B on introduit à nouveau $3{,}2 . 10^{-7}$ moles de xénon qui sont adsorbées et la pression atteint $2 . 10^{-6}$ mm Hg. Pendant la nuit (en 12 h) la sensibilité diminue un peu par suite de la répartition du gaz adsorbé sur toute la surface. Une nouvelle addition de $3{,}2 . 10^{-7}$ moles de xénon en C provoque encore un léger accroissement de la sensibilité. La pression limite est alors $5 . 10^{-6}$ mm Hg. L'évacuation du gaz sous vide élevé entraîne une légère diminution de la sensibilité photoélectrique.

Pour les temps indiqués sur le diagramme entre II et V nous avons établi les courbes de sensibilité spectrale; on peut déduire de leur forme les valeurs du travail d'extraction des électrons et de la constante M indiquée sur le tableau I.

Lorsque la quantité de xénon adsorbé augmente, ϕ diminue d'abord rapidement, puis plus lentement et tend vers une valeur limite qui n'augmente que très peu pendant l'évacuation du gaz de l'appareil. La constante M et, avec elle, le nombre de centres émissifs restent à peu près constants. La diminution totale de Φ est 0,73 volt. Ceci confirme le résultat de Mignolet obtenu par mesure du potentiel de contact.

TABLEAU I

Travail d'extraction des électrons Φ, longueur d'onde limite λ_0 et constante M du film de nickel avant et après l'adsorption du xénon.

Etat du film	Φ (volt)	λ_0(mµ)	log M
I film vierge	4,956	249,9	— 11,65
II 1re addition de xénon	4,507	274,8	— 11,58
III 2e addition de xénon	4,269	290,1	— 11,64
IV 3e addition de xénon	4,222	293,3	— 11,62
V évacuation	4,269	290,1	— 11,64

$$\Phi = \Phi_{I} - \Phi_{IV} = 0{,}734$$

b) Variation de la résistance électrique.

Pour savoir si la diminution de ϕ est due à un transfert d'électrons ou à une polarisation des atomes de xénon adsorbés, nous avons étudié la variation

de la résistance électrique R du film de nickel pendant l'adsorption du xénon dans les mêmes conditions de vide. Si la diminution de ø était due à un transfert d'électrons vers la surface du métal comme c'est le cas par exemple pour l'adosrption des molécules de H_2O [2, 3] ou de CO_2 [3], elle devrait s'accompagner d'une diminution de la résistance.

La préparation des films de nickel pour la mesure des résistances est la même que pour les mesures photoéletriques. La résistance du film vierge à 90° K est 21,36 Ω ce qui correspond à une épaisseur de 1 30 Å environ.

Comme le montre la figure 2, le résultat est contraire augmentation de la résistance [2] et une augmentation du travail d'extraction des électrons. Une telle hypothèse est non seulement invraisemblable mais encore incompatible avec la diminution de ø qui accompagne l'augmentation de R.

Cependant, ces deux phénomènes peuvent être interprétés si l'on admet la diffusion dans les couches superficielles du film des atomes de xénon au contact de la surface et leur action sur le réseau cristallin de la surface. Les variations exponentielles de la sensibilité photoélectrique et de la résistance électrique sont particulièrement lentes dans les expériences effectuées sur des films non recuits et dont

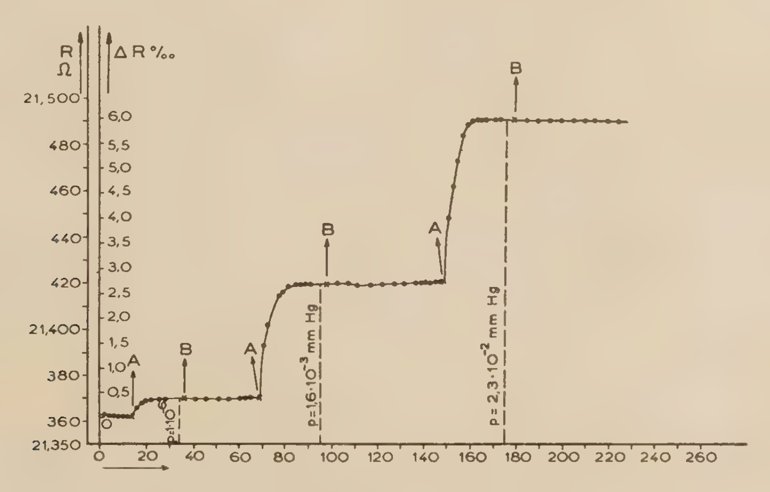


Fig. 2. — Augmentation de la résistance électrique d'un film de nickel par adsorption du xénon, le réseau du nickel étant parfaitement ordonné. T = 90° K. Admission du xénon en A. Évacuation en B.

à celui que l'on attendait : la résistance du film croît exponentiellement de 0,37 ‰ pendant la première adsorption de xénon (A_1). Au bout de 14 mn elle atteint, pour une pression de 10^{-6} mm Hg, une valeur limite qui n'est pas modifiée par évacuation de l'appareil (B_1). Après une nouvelle addition de xénon (A_2) (pression de 10^{-3} mm Hg), R croît irréversiblement de 2,34 ‰ en 22 mn. Pour une pression de 10^{-2} mm Hg (A_3), R croît encore de 3,27 ‰. L'augmentation totale de la résistance est donc 6 ‰.

c) Discussion des résultats.

Si l'on attribue l'augmentation de la résistance au transfert des électrons, on doit supposer que les atomes de xénon bloquent en partie le gaz électronique du film de nickel; leur action serait analogue à celle des molécules de N_2O adsorbées à la surface du film à 90° K : on observe alors également une le réseau est désordonné tels que les films obtenus par évaporation à 90° K; ceci indique un phénomène de diffusion.

La surface du film présente certainement de nombreuses lacunes dans lesquelles les atomes de xénon peuvent pénétrer. Ils sont maintenus dans ces lacunes parce que le diamètre des atomes de xénon, calculé à partir de la constante de van der Waals, a la même valeur (3,5 Å) que le paramètre du nickel. D'autre part, le fait que le paramètre M de l'effet photoélectrique ne varie pas avant et après l'adsorption du xénon (tableau I) montre que les centres émissifs restent les mêmes et donc que les centres d'adsorption sont aussi les centres principaux de l'émission électronique de la surface vierge. Ceci est compréhensible parce que le travail d'extraction des électrons est plus faible dans les régions les moins compactes [5]. Ce travail d'extraction est encore diminué de ø = 0,73 V par l'adsorption qui se produit dans ces régions. Il est donc probable que les atomes de gaz rare sont polarisés. Mais il ne se produit

pas de transfert d'électrons dans le gaz électronique de la surface puisque la résistance croît par suite de l'adsorption. Les atomes de gaz rare qui se trouvent dans les lacunes du réseau superficiel entravent donc le transfert des électrons. Il est possible qu'ils augmentent les distances entre atomes superficiels.

L'épaisseur de la couche qui émet les phoélectrons étant très faible (10 Å), l'effet photoélectrique est surtout modifié par les atomes de xénon qui agissent *dès le début* aux faibles pressions sur la surface du film. Les atomes qui, sous des pressions plus élevées, pénètrent dans les lacunes plus profondes de la surface entravent le déplacement des électrons et provoquent une augmentation supplémentaire de la résistance alors qu'ils n'affectent pas sensiblement l'effet photoélectrique. Ils sont, eux aussi, fixés dans les lacunes du réseau.

Une altération du réseau permettrait d'expliquer aussi les résultats de FORESTIER et ses collaborateurs (6) qui ont montré que l'adsorption des gaz inertes diminuait la résistance à la rupture des fils métalliques minces et augmentait la réactivité des surfaces solides (7).

La diminution de ϕ par la polarisation des atomes de gaz rare fixés dans les lacunes externes de la surface est en bon accord avec la variation $\Delta\Phi$ du potentiel de contact pour l'argon dont la valeur $\Delta\Phi = 0{,}03$ volt avait d'abord paru anormalement faible. Par suite du faible diamètre des atomes d'argon (2,95 Å), 2.10^{14} atomes seulement sont adsorbés par cm² de surface géométrique alors que dans les mêmes conditions $23{,}8.10^{14}$ atomes de xénon sont adsorbés. De plus, le rapport de polarisabilité des deux gaz est :

$$\frac{\phi_{\text{argon}}}{\phi_{\text{xénon}}} = \frac{16{,}3}{40{,}1}$$

Avec l'hypothèse valable en première approximation que la variation du travail d'extraction des électrons est proportionnelle au nombre d'atomes de gaz rare adsorbés dans les lacunes, on obtient :

$$\frac{\Phi_{(\text{argon})}}{\Phi_{(\text{xénon})}} = \frac{16{,}3}{40{,}1} \cdot \frac{2{,}0}{23{,}8} = 0{,}034$$

Le rapport déterminé expérimentalement est :

$$\frac{\Phi_{(\text{argon})}}{\Phi_{(\text{xénon})}} = \frac{0{,}03}{0{,}85} = 0{,}035$$

Par suite de la faible adsorption des atomes d'argon, la variation de la résistance était de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales avec l'appareil utilisé alors (2). En effet, si l'atome d'argon a la même influence sur la résistance que l'atome de xénon, on obtient :

$$\Delta R_{(\text{argon})} = \Delta R_{(\text{xénon})} \cdot \frac{2{,}0}{23{,}8} = 0{,}05\ ‰$$

Il est donc compréhensible qu'aucune variation de la résistance n'ait été observée.

Comme le xénon, l'azote n'est adsorbé en quantité notable sur un film de nickel qu'à basse température (90° K) (8, 9); à cette température la résistance augmente aussi, mais en grande partie de façon réversible, c'est-à-dire que R diminue de nouveau après évacuation de l'azote sur le film refroidi. Le diamètre de la molécule N_2 (3,2 Å) est du même ordre de grandeur que le paramètre au nickel mais un peu plus petit que le diamètre du xénon; on pourrait attribuer la réversibilité partielle de la variation de la résistance à un freinage du transport du courant par les molécules de N_2 qui ont pénétré dans les lacunes de la surface du film.

Les expériences décrites montrent que l'importante diminution du travail d'extraction des électrons d'un film de nickel obtenu par évaporation par suite de l'adsorption du xénon à 90° K est probablement due à une interaction entre le réseau superficiel du film et les atomes de xénon qui ont pénétré dans les lacunes de la surface; cette interaction permet de comprendre également l'augmentation de la résistance pendant l'adsorption du xénon et de l'azote et l'adsorption chimique relativement importante de l'azote à 90° K et sous basse pression.

***

Nous remercions la « Deutsche Forschungsgemeinschaft » et le « Verband der Chemischen Industrie » pour l'aide qu'ils ont accordée à ces recherches.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. C. P. MIGNOLET. — *Discussions Faraday Soc.*, 1950, n° 8, **105**, 326.
(2) R. SUHRMANN et K. SCHULZ. — *Z. physik. Chem.*, 1954, N. F. **1**, 69; *J. Colloid Science Suppl.*, 1954, **1**, 50.
(3) G. WEDLER. — *Dissertation Braunschweig*, 1955.
(4) R. SUHRMANN et W. SACHTLER. — *Proc. Intern. Symposium Reactivity of Solids*, Gothenburg, 1952; *Z. Naturforsch.*, 1954, **9 a**, 14.
(5) J. N. STRANSKI et R. SUHRMANN. — *Ann. Physik.*, 1947, (6) **1**, 153.
(6) H. FORESTIER et A. CLAUSS. — *C. R.*, 1954, **238**, 207. A. CLAUSS, 1954, **239**, 25.
(7) H. FORESTIER. — *Proc. Intern. Symposium Reactivity of Solids*, Gothenburg, 1952.
(8) B. M. W. TRAPNELL. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A **218**, 566.
(9) R. SUHRMANN et K. SCHULZ. — *Z. Naturforsch.*, 1955, **10 a**, 517.

DISCUSSION

La discussion relative à ce mémoire est reportée page 45.

L'ADSORPTION DES ATOMES ET DES MOLÉCULES D'HYDROGÈNE SUR LE PLATINE

par J. C. P. MIGNOLET

[*Laboratoire de Chimie Générale, Université de Liège*]

(*Manuscrit reçu le* 14-3-1956)

SOMMAIRE

L'adsorption de l'hydrogène sur le platine a été étudiée à — 190° C et à 20° C, principalement par la mesure du potentiel de surface. Les films peu concentrés sont essentiellement atomiques. Ils présentent un potentiel de surface négatif, conformément à une règle proposée récemment. Dans les films très concentrés, l'hydrogène est fixé principalement sous forme de molécules. L'adsorption moléculaire est de signe positif. Elle est étonnamment stable, la chaleur différentielle d'adsorption atteignant 15 Kcal/mole environ.

Les résultats précédents, obtenus avec des dépôts de platine préparés par évaporation sont en désaccord complet avec ceux de SUHRMANN et SACHTLER et ceux d'OATLEY, obtenus avec des lames de platine. Il est très probable que ces derniers résultats ne se rapportent pas au film PtH.

INTRODUCTION

Il y a une dizaine d'années, on ne disposait que de fort peu de données sur les potentiels de surface des films d'hydrogène sur les métaux. D'après les travaux déjà anciens de SUHRMANN (1), il apparaissait que l'adsorption de l'hydrogène sur le platine produit une diminution du travail d'extraction électronique. En accord avec ce résultat, OATLEY (2) avait obtenu pour PtH, un potentiel de surface de + 1,16 volt. Par contre, d'après BOSWORTH et RIDEAL (3), le film WH présentait un potentiel de surface négatif (— 1,04 volt). A partir de 1948, nous avons commencé à examiner d'autres films : NiH (4, 5), FeH, TiH, CrH, MnH, WH (6, 7), HgH et nous avons régulièrement observé que les premières quantités d'hydrogène, très vraisemblablement adsorbées sous forme d'atomes, produisaient un potentiel de surface négatif. A mesure que nous avancions, les résultats relatifs au film PtH nous apparaissaient de plus en plus exceptionnels et nous trouvions de sérieux motifs de douter de leur validité.

De leur côté, SUHRMANN et SACHTLER (8) reprenaient l'étude de l'adsorption de certains gaz sur une feuille de platine par la méthode photoélectrique. Ils confirmaient et précisaient les premiers résultats de SUHRMANN. En outre, ayant observé que l'adsorption de l'hydrogène réduit la résistance électrique d'un mince dépôt de nickel, SUHRMANN et SCHULTZ (9) arrivaient à la conclusion que, dans le film NiH, les électrons de liaison sont déplacés vers le métal; et ils mettaient sérieusement en doute le signe négatif que nous avions trouvé.

Récemment, DOWDEN (11) a fait remarquer qu'on pourrait appliquer le concept d'électronégativité à la détermination de la polarité des liaisons superficielles. Sur cette base, les films d'hydrogène et de nombreux autres adsorbants sur une surface nue doivent présenter un potentiel de surface négatif. Peu après, nous sommes arrivé à la même conclusion en étudiant la nature de l'interaction entre atomes d'hydrogène adsorbés (11). Nous nous sommes alors enhardi à attribuer au signe négatif la valeur d'une règle et nous en avons déduit que les résultats de SUHRMANN, SACHTLER et OATLEY ne peuvent se rapporter au film PtH.

Par ailleurs avec certains métaux, nous avons observé un deuxième type d'adsorption de signe positif, apparaissant à l'approche de la saturation (4, 5, 6, 7). Nous avons récemment soutenu la thèse selon laquelle l'adsorption moléculaire de l'hydrogène est, dans certains cas, beaucoup plus stable qu'on ne se l'imagine. Nous avons examiné (7) théoriquement dans quelles conditions l'adsorption moléculaire peut rivaliser avec l'adsorption atomique et nous avons interprété sur cette base les observations relatives à l'adsorption de l'hydrogène sur le tungstène. L'ensemble des données expérimentales réunies dans ce cas est fort convaincant. Cependant, il est intéressant de rechercher s'il n'existe pas un métal sur lequel l'adsorption moléculaire de l'hydrogène serait encore plus stable. Pour des raisons qui seront exposées plus loin, il semble qu'on doive s'adresser à un métal de grand travail d'extraction électronique (φ). D'après MICHAELSON (12), c'est le platine qui présente le φ le plus élevé.

Ces motifs nous ont conduit à étudier l'adsorption

de l'hydrogène sur le platine par deux techniques différentes qui ont donné récemment des preuves de leur validité ([6]).

On trouvera ci-dessous un exposé de nos premiers résultats.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Il est essentiel pour les questions qui nous occupent de disposer au départ d'une surface nue de platine. Pour ce motif, nous avons opéré uniquement avec des dépôts de platine préparés par condensation, sur une surface de Pyrex refroidie à — 190° C, de la vapeur émise par un filament de platine chauffé électriquement. Avant leur utilisation, les dépôts étaient stabilisés par un chauffage de 5 minutes entre 70 et 75° C.

Nous nous sommes servi de deux sortes de fil de platine. Pour les essais par la méthode du condensateur vibrant, nous avons utilisé du fil (0,1 mm de diamètre) très pur de JOHNSON et MATTHEY. Pour les essais volumétriques et pour la méthode thermoionique, nous avons employé du fil (0,2 mm de diamètre) « thermopur » à 99,99 % du même fabricant.

L'hydrogène a été préparé par réaction entre l'acide chlorhydrique et le zinc très purs, en l'absence totale d'air. L'eau et l'acide étaient éliminés par refroidissement à — 190° C sous 1 atmosphère.

L'appareil utilisé est celui que nous avons décrit récemment ([6,7]). Les opérations de dégazage étaient effectuées comme nous l'avons signalé autrefois ([13]), en accordant à la manipulation des pièges toute l'attention qu'elle mérite.

Le dégazage terminé, nous isolions l'appareil des pompes. Après une nuit le mercure collait encore à la jauge de Mc LEOD ($p < 10^{-6}$).

Dans les conditions ainsi réalisées, la surface des dépôts se conserve sans altération pendant le temps nécessaire aux expériences.

Techniques de mesure.

Deux techniques ont été employées.

Dans une première série d'essais, nous avons utilisé la méthode du condensateur vibrant de ZISMAN ([14]). La cellule était du type vibrant II décrit précédemment ([13]).

Dans une autre série d'essais, nous avons utilisé une variante de la méthode thermoionique récemment mise au point ([6]). La cellule, du type *b*, était celle qui nous a servi à étudier l'adsorption de l'hydrogène sur le tungstène. Le filament émetteur d'électrons était en tungstène. Il était porté à 2 200° K environ lors de l'évaporation du platine et, ensuite, des mesures. A cette température, la tension de vapeur du tungstène est suffisamment petite pour qu'on n'ait guère à redouter une contamination appréciable de la surface du dépôt. Il semble bien d'ailleurs que lors de la préparation du dépôt, un peu de platine se condense sur le fil de tungstène (porté à 2 200° K) et en réduise le pouvoir émissif. Quoi qu'il en soit, les mesures restent reproductibles pendant le temps que durent les expériences.

Avec la méthode du condensateur, la précision dépend de la distance entre la lame auxiliaire et le dépôt. Il n'est pas avantageux de travailler à distance trop faible parce que si la lame auxiliaire vient à toucher la paroi en vibration, elle va se mettre à vibrer également. Les surfaces s'entre-choqueront violemment jusqu'au moment où l'on arrêtera la vibration et l'on risque fort de trouver une variation du potentiel de contact. Avec notre appareillage, on arrive normalement à une précision de ± 2 mV. Lorsqu'on peut se contenter d'une précision moins bonne, on écarte volontiers les surfaces un peu plus qu'il n'est nécessaire.

Avec la méthode thermoionique, des mesures consécutives, effectuées en actionnant uniquement le potentiomètre, concordent généralement à ± 0,1 ou 0,2 mV près. Cependant, lorsqu'après avoir déterminé une caractéristique, on revient à la résistance initiale, on trouve souvent une erreur plus forte, pouvant atteindre 1 ou 2 mV.

Les voltages appliqués soit au condensateur vibrant, soit à la diode étaient enregistrés en fonction du temps. Les courbes de la figure 1 sont donc des enregistrements directs.

RÉSULTATS

1. — Méthode du condensateur.

Une fois le dépôt de platine préparé, stabilisé et refroidi à — 196° C, faisons arriver de l'hydrogène lentement au travers d'un capillaire et mesurons le potentiel de surface en fonction du temps. Nous obtenons la courbe A de la figure 1. Nous effectuons alors les opérations suivantes, sans cesser de mesurer le potentiel de surface ($\mathfrak{V}$) :

a) Pompage à — 196° C. Aucun effet notable.

b) Réchauffement sous vide à 20° C. $\mathfrak{V} = -0{,}112$ volt.

c) Refroidissement sous vide à — 196° C. $\mathfrak{V} = -0{,}140$ volt.

d) Addition lente d'hydrogène au travers d'un capillaire.

On obtient la courbe B de la figure 1.

e) Réchauffement sous hydrogène.

$\mathcal{V} = + 0{,}028$ V à 20° C sous 3.10^{-2} mm Hg.

f) Pompage à 20° C. $\mathcal{V} = - 0{,}112$ V.

Les valeurs de potentiel de surface concordent de façon satisfaisante. On remarque une différence dans la façon dont les courbes atteignent le palier. Dans le cas des courbes A et B, l'augmentation de $\mathcal{V}$ au voisinage du palier est un effet du temps plutôt

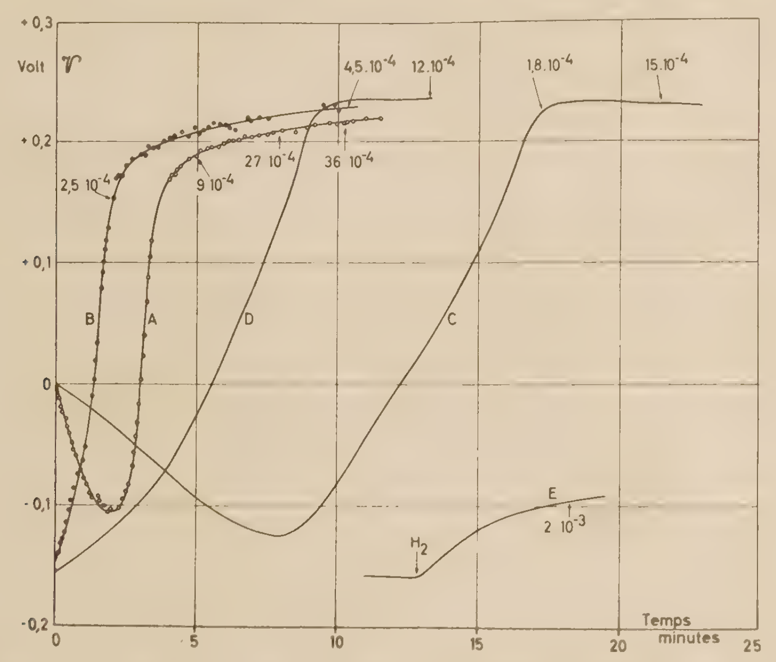


Fig. 1. — Variation du potentiel de surface lors d'additions continues d'hydrogène.

État initial de la surface :

Courbes A et C : Pt nu à — 190° C. environ.
Courbes B et D : PtH obtenu par pompage à 20° C, puis refroidissement à — 190° C environ.
Courbe E : PtH sous vide à 20° C.
Courbes A et B : méthode du condensateur.
Courbes C, D et E : — thermoionique (8 MΩ).

que de la pression car lorsqu'on pompe, on n'observe pas d'effet notable. Dans le cas des courbes C et D, l'équilibre semble être réalisé.

La courbe E de la figure 1, donnée à titre d'indication (*), a été obtenue en ajoutant progressivement de l'hydrogène à un film PtH à 20° dégarni par pompage. Par raison de clarté la courbe a été décalée vers la droite.

Lorsqu'on utilise la méthode thermoionique, il est essentiel de vérifier le parallélisme des caractéristiques relatives aux états de surface étudiés. Ce contrôle est d'ailleurs facile et précis avec les caractéristiques tabulaires obtenues directement par notre méthode. Le tableau I permet de juger du degré de parallélisme réalisé.

2. — Méthode thermoionique.

Ajoutons progressivement de l'hydrogène à la surface nue de Pt stabilisée et refroidie à — 190° C, dans les mêmes conditions que ci-dessus. Nous obtenons la courbe C. Après avoir coupé le courant de chauffage de l'émetteur, on réchauffe sous vide à 20° C; on refroidit à — 190° C, puis on chauffe à nouveau l'émetteur. On recommence une addition progressive d'hydrogène. On obtient ainsi la courbe D.

Les courbes A et C, d'une part, et B et D, d'autre part, sont fort semblables. La différence principale réside dans une dilatation des courbes C et D suivant l'axe des temps. Elle provient tout simplement de ce que le dépôt étudié par la méthode thermoionique était beaucoup plus long (3 à 4 fois) et plus épais que celui étudié par la méthode du condensateur. On peut donc négliger complètement cette différence.

(*) La position exacte de la courbe suivant l'axe des $\mathcal{V}$ est un peu incertaine à 10 mV près parce que nous n'avons pas thermostatisé le bain.

Les colonnes 1 et 3 constituent la caractéristique relative au dépôt nu, stabilisé à 72° C puis refroidi à — 190° C.

Les colonnes 4 à 9 donnent directement les déplacements relatifs aux différents films. Pour obtenir une caractéristique déterminée, il suffit de soustraire les valeurs du déplacement correspondant, des valeurs de la colonne 3. Les données du tableau ont toutes été obtenues à — 190° C.

TABLEAU I

Caractéristique et déplacements.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Résistance	Courant	v[Pt] (*a*)	Pt (*b*)	PtH (*c*)	Pt(H,H_2) (*d*)	Pt(H,H_2) (*e*)	Pt(H,H_2) (*f*)	Hg
MΩ	10^{-7}.Amp.	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
20		+ 1,4248	+ 0,2146	— 0,1512	+ 0,2308	+ 0,2002	+ 0,1242	+ 1,1822
8		9,227	0,216	0,1508	0,2338	0,2034	0,137	1,1844
4		1,0794	0,2148	0,1514	0,2322	0,2056	0,1454	1,1826
2		0,928	0,2126	0,1524	0,231	0,2078	0,152	1,1856
1	2	0,7786	0,2148	0,1506	0,2316	0,2124	0,1608	1,1850
1/2	4	0,619	0,210	0,1514	0,2292	0,2156	0,1654	1,1886
1/4	8,2	0,455	0,2054	0,1496	0,225	0,2192	0,168	1,1928
1/8	18	0,2778	0,1952	0,1484	0,2166	0,2168	0,1432	1,1926
1/16	40,4	0,0656	0,180	0,1316	0,201	0,192	0,0264	1,2006
1/32		— 0,267	0,143	0,151	0,1424			1,2020
			+ 0,215 ± 0,0006	— 0,151 ± 0,0003	+ 0,232 ± 0,001	+ 0,203 ± 0,002	+ 0,135 ± 0,008	+ 1,183 ± 0,001

(*a*) dépôt stabilisé; (*d*) sous H_2 : $2,2.10^{-3}$ mm Hg;
(*b*) dépôt non stabilisé; (*e*) — : $1,3.10^{-2}$ mm Hg;
(*c*) film produit par pompage à 20° C; (*f*) — : $3,87.10^{-2}$ mm Hg.
Toutes les mesures ont été effectuées à — 190° C.

La colonne 4 donne le décalage entre la caractéristique obtenue directement après l'évaporation et la caractéristique après stabilisation (5' à 72° C). La stabilisation produit donc une augmentation du travail d'extraction (0,21 V) comme dans le cas des dépôts étudiés précédemment (6).

La colonne 5 se rapporte à un film PtH dégarni par pompage à 20° C; les colonnes 6, 7 et 8, à des films sous hydrogène.

Pour terminer les expériences, nous avons condensé du mercure sur le dépôt de platine, suivant les modalités exposées précédemment (6). La condensation a duré 7 h. La mesure est restée très constante pendant les 6 dernières heures. La colonne 9 donne le déplacement de la caractéristique obtenue.

Comme dans une étude récente (6), nous constatons que c'est aux potentiels les plus retardateurs que les déplacements sont le plus constants. Les écarts observés aux potentiels faibles proviennent probablement des variations de l'état de l'émetteur. Pour cette raison, nous n'avons pris que les valeurs du déplacement aux trois plus fortes résistances pour calculer la valeur moyenne. L'erreur indiquée au bas du tableau est la moyenne du module de l'écart. Elle doit correspondre assez bien à l'erreur réelle. La colonne 8 et dans une mesure moindre la colonne 7, montrent une fâcheuse variation systématique du déplacement avec la résistance. Il est difficile, dans ces conditions, d'apprécier l'erreur réelle. Les courbes de la figure 1, déterminées pour une résistance de 8 MΩ, doivent être correctes.

Le déplacement de la colonne 9 est assez constant dans un bon intervalle de résistance. Il semble qu'on puisse l'utiliser avec confiance pour calculer le travail d'extraction électronique φ, du dépôt de platine. Adoptant la valeur 4,52 V pour le travail d'extraction électronique du mercure (15) et 1,18 V pour le déplacement nous trouvons $\varphi = 4,52 + 1,18 = 5,7$ V.

On trouve dans la colonne 2 les valeurs approximatives des courants pour certaines résistances. Les données des colonnes 1, 2 et 3 nous permettent de comparer la méthode utilisée ici et la méthode thermoionique classique. Avec la résistance de 20 MΩ, des mesures consécutives concordent normalement à moins de 0,5 mV. Pour arriver à ce résultat par la méthode classique, il faut comme on peut le voir facilement mesurer un courant de 10^{-8} Amp. à une précision de 0,2 %.

Essais volumétriques. — Nous avons fait quelques mesures de volumes adsorbé sur un dépôt possédant une surface géométrique d'environ 40 cm². Les résultats suivants ont été obtenus :

(*a*) H_2, 10^{-6} mm Hg; 20° C : 11,7 mm³
(*b*) H_2, 16.10^{-4} mm Hg; — 190° C : 29,0 mm³

Le film ayant été ramené dans l'état (*a*), on a re-refroidi à — 190° C. Du CO a été ajouté en excès. On a ainsi trouvé

$$(c)\ CO, 18.10^{-4}\ mm\ Hg; -190^{\circ}\ C\ :\ 11,7\ mm^3\ H_2 + 20,33\ mm^3\ CO$$

En se basant sur les données de la figure 1, on peut considérer en première approximation que les quantités d'hydrogène adsorbé sous forme négative et sous forme positive sont de 11,7 mm³ et

$$29,0 - 11,7 = 17,3\ mm^3$$

respectivement. Ainsi donc, et toujours en première approximation, dans le film à peu près saturé à — 190° C, l'hydrogène se trouve à raison de 60 % sous forme positive.

Lorsque, partant du film (*a*), on essaye de saturer la surface, on consomme soit 17,3 mm³ de H_2, soit 20,33 mm³ de CO. Supposons que la saturation exacte exige respectivement 17,3 $(1 + x)$ et 20, 33 $(1 + y)$ mm³. Les sites vacants du film (*a*) peuvent donc fixer des nombres de molécules de H_2 et de CO dans le rapport :

$$\frac{17,3(1+x)}{20,33(1+y)} \simeq \frac{17,3}{20,33}(1+x-y).$$

En première approximation, on peut certainement négliger $x - y$ à côté de l'unité. Nous en déduisons que si une molécule CO occupe en moyenne n sites, une molécule H_2 en occupe en moyenne

$$\frac{20,33n}{17,3} = 1,18n.$$

DISCUSSION

1. — Il est difficile d'imaginer un désaccord plus complet que celui qui apparaît entre nos résultats, d'une part, et ceux de Suhrmann et Sachtler et d'Oatley, d'autre part. Pour le film PtH sous vide à 20° C environ, nous obtenons un potentiel de surface d'environ — 0,1 V. Dans des conditions analogues de température et de vide, Suhrmann et Sachtler trouvent des effets positifs pouvant atteindre 1 V; et Oatley obtient + 1,16 V. Dans certaines circonstances, Suhrmann et Sachtler ([8]) trouvent une courbe à extremum qui fait penser aux courbes A et C de notre figure 1, mais il y a également désaccord. La branche FG de leur Abb. 8 se rapporte à l'évaporation d'un film atomique positif; la branche EF correspondrait à une dissociation des molécules adsorbées sous l'action d'un bombardement électronique. Les molécules d'hydrogène adsorbées sous vide à 20° C modifieraient la constante de quantité, mais pas le travail d'extraction électronique et ne donneraient donc pas lieu à une contribution au potentiel de surface. Le même désaccord de signe existe dans le cas du film WH entre nos résultats et ceux de Weissler et Wilson ([16]) obtenus par la méthode d'Oatley.

Nous ne voyons pas comment nos résultats pourraient être complètement erronés. D'une part, l'évaporation dans un bon vide d'un filament bien dégazé est probablement l'une des meilleures méthodes pour préparer une surface nue, D'autre part, l'effet négatif ne peut raisonnablement être attribué à une impureté, l'oxygène par exemple. Finalement, l'accord obtenu avec les deux méthodes utilisées exclut des erreurs dues à la surface auxiliaire ou à l'émetteur.

Par contre, les travaux des auteurs précités ne sont pas à l'abri de la critique. Le point faible, pensons-nous, réside dans le choix de la surface de platine. Ces auteurs utilisaient des lames de platine initialement contaminées et nettoyées par un traitement ultérieur. Le nettoyage employé par Oatley consistait en une série de décharges : dans l'oxygène, puis dans l'argon. L'adsorption de l'hydrogène était réalisée par une décharge également. Ces traitements sont fort brutaux. De l'eau se forme certainement, peut-être même au cours de la décharge utilisée pour préparer le film PtH. Suhrmann et Sachtler ont employé une feuille de platine initialement chargée d'hydrogène par électrolyse et nettoyée ensuite par chauffage sous vide. Les auteurs admettent qu'il restait de l'hydrogène sur leur surface. Nous pensons qu'il devait y avoir également une contamination. Exposons nos raisons. Tout d'abord, l'expérience de ces dernières décades montre qu'il est extrêmement difficile d'obtenir une surface nue par simple chauffage. Lors des manipulations à l'air, la lame de platine de Suhrmann et Sachtler a naturellement fixé des impuretés : ions, graisse par exemple. Dans la suite, lors de l'étuvage à 400-450° C d'une durée de 12 h, les constituants volatils du verre ont eu l'occasion de se vaporiser et de contaminer la surface. Pour éliminer ces impuretés superficielles, un chauffage à l'incandescence était insuffisant. Il aurait fallu une évaporation intense. Nous notons ensuite que la feuille de platine débarrassée de la majeure partie de son hydrogène natif, ne se comporte pas comme une surface nue. Sa réactivité est trop faible. En effet, l'oxygène gazeux n'a aucune action à 20° C sur la surface débarrassée en grande partie de l'hydrogène (von Wasserstoff weitgehend befreite; Abb. 15). Il est d'ailleurs sans action également sur une surface sensibilisée par de l'hydrogène (Abb. 9) qui pourtant devrait consister tout simplement en un film PtH.

Ces considérations nous conduisent à penser que les résultats de Suhrmann et Sacthler et d'Oatley ne se rapportent pas réellement au film PtH.

2. — Proposons-nous maintenant de comprendre la signification des résultats exposés ci-dessus. Le comportement du système $Pt + H_2$ présente une forte analogie avec celui des systèmes $W + H_2$ et $Ni + H_2$. La différence la plus intéressante réside dans la stabilité et la valeur numérique plus grandes de l'effet positif dans le cas du platine. L'effet positif apparaît à 20° C et, à — 190° C, il est très peu affecté par un pompage. On est conduit cette fois encore, par exemple lorsqu'on examine les courbes de la figure 1, à postuler deux types d'adsorption de signes contraires.

Il ne fait pratiquement aucun doute que l'adsorption négative initiale est de nature atomique. Ceci résulte directement de l'application du critère que nous avons proposé en 1950 [5], et selon lequel une adsorption de signe négatif ne peut être une adsorption moléculaire de Van der Waals. La stabilité fournit d'ailleurs une présomption extrêmement forte. On y aurait vu autrefois une preuve indiscutable, mais actuellement, il convient d'être plus prudent. En effet, tout récemment, ce critère de stabilité a induit Rideal et Trapnell [17] en erreur dans le cas du système $W + H_2$.

Par contre, on a quelque peine à croire que l'effet positif puisse résulter d'une adsorption moléculaire. En effet, il faut admettre alors que l'adsorption moléculaire se manifeste encore appréciablement à 20° C et que le film très stable à — 190° C, présentant un $\mathcal{V}$ d'environ + 0,22 V, est composé en grande partie de molécules. Heureusement, l'importance même de l'effet nous permet d'aborder cette question par des mesures de volume adsorbé.

En comparant les volumes de H_2 et de CO nécessaires pour saturer la surface initialement couverte d'un film négatif, nous avons trouvé que si une molécule de CO du film complémentaire occupe n sites, une molécule de H_2 du film positif en occupe $1{,}18\,n$. Pour que le rapport 1,18 soit compatible avec une adsorption exclusivement atomique de l'hydrogène, il faudrait que chaque molécule CO occupe en moyenne 1,7 sites, c'est-à-dire que 70 % des molécules de CO soient couchées sur deux sites contigus. Même en laissant une marge pour l'erreur expérimentale, il est difficile d'accepter cette conclusion, surtout si l'on pense que l'adsorption du CO se produit sur une surface dont une bonne partie des sites sont bloqués par les atomes d'hydrogène préadsorbés. Si, comme il est probable, chaque molécule de CO occupe un site, une molécule de H_2 doit en moyenne occuper 1,18 sites. Cela signifie que le film positif est composé presque exclusivement de molécules.

Il y a trente ans, Benton [18] s'est proposé de comparer les quantités d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'oxygène adsorbées sur du noir de platine. Abordant cette question avec une méthode fort judicieuse, il a trouvé les valeurs suivantes pour les quantités de gaz adsorbés à 25° C et sous une atmosphère :

$$H_2 : 36{,}7; \quad CO : 37{,}8; \quad O_2 : 20{,}4 \text{ cm}^3.$$

Il avait le choix entre deux interprétations :

a) H_2 : adsorption atomique; 1 site par atome
CO : adsorption moléculaire; 2 sites par molécule
O_2 : adsorption atomique; 2 sites par atome

Cette interprétation présente deux difficultés. Tout d'abord, on ne voit vraiment pas pourquoi 1 atome d'oxygène occuperait 2 sites; et la fixation d'une molécule sur 4 sites n'est pas plus vraisemblable. Ensuite, la position couchée des molécules de CO, qu'on doit postuler, n'est pas favorable à la liaison.

D'ailleurs, comme on peut le voir par un raisonnement analogue à celui que nous avons utilisé [7] dans l'étude de la compétition entre atomes et molécules d'hydrogène, une adsorption unisitique du CO (c'est-à-dire à 1 site par molécule) peut concurrencer au voisinage de la saturation une adsorption bisitique ayant une énergie libre d'adsorption double.

b) H_2 : adsorption moléculaire; 1 site par molécule
CO : adsorption moléculaire; 1 site par molécule
O_2 : adsorption atomique; 1 site par atome

Dans ce cas, il faut admettre que l'adsorption de l'hydrogène est essentiellement moléculaire. Il était sans doute très difficile d'accepter cette vue en 1926. Benton a donc choisi la première interprétation et a supposé que sa détermination du volume d'oxygène ne correspondait pas à un film complet, la température étant trop basse. Nous pensons au contraire que ses résultats sont corrects et qu'ils prouvent tout simplement qu'à 20° C et sous une atmosphère, le film d'hydrogène est essentiellement moléculaire.

La mesure des quantités de gaz adsorbé conduit donc aux mêmes conclusions que l'étude du potentiel de surface. Nous considérons que l'accord établit sur une base extrêmement solide la thèse d'une adsorption moléculaire stable, de signe positif, de l'hydrogène sur le platine.

Ainsi donc, des deux adsorptions observées, une seule est de nature atomique. Cette adsorption atomique est de signe négatif. Le film PtH ne fait donc pas exception à la règle.

3. — Essayons maintenant de dégager les caractéristiques principales du système $Pt + H_2$:

1°) En faisant la théorie élémentaire [7] de l'adsorption mixte d'atomes et de molécules sur une surface, nous avons distingué trois cas suivant les valeurs des chaleurs d'adsorption. Le système $Pt + H_2$

est un exemple du cas (*c*), car c'est le seul qui soit compatible avec les données volumétriques. En effet, la quantité de gaz fixée dans le film positif (17,3 mm^3) dépasse la quantité fixée dans le film négatif (11,7 mm^3), ce qui n'est pas possible dans les cas (*a*) et (*b*);

2°) Soient θ_1 et θ_2 les fractions de la surface occupées par des atomes et des molécules, respectivement. Proposons-nous de calculer θ_1 et θ_2 pour le film sous hydrogène à — 190° C. Pour cela, nous devons faire certaines approximations :

a) ce film est pratiquement complet,

b) il contient à peu près le même nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés que le film négatif. On néglige donc les effets d'adsorption substitutionnelle,

c) le film négatif est composé presqu'exclusivement d'atomes. On a alors $\theta_1 + \theta_2 = 1$

$$\frac{\theta_1}{\theta_1 + 2\theta_2} = \frac{11,7}{29,0} = 0,40.$$

On en tire $\theta_1 = 0,57$; $\theta_2 = 0,43$.

Dans les mêmes approximations, les proportions d'hydrogène fixées sous forme d'atomes et de molécules sont données respectivement par

$$\frac{\theta_1}{\theta_1 + 2\theta_2} = 0,40 \quad \text{et} \quad \frac{2\theta_2}{\theta_1 + 2\theta_2} = 0,60;$$

3°) Négligeons la variation avec θ_1 et θ_2, du moment électrique des liaisons PtH et PtH_2. Nous pouvons alors poser :

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_1\theta_1 + \mathcal{V}_2\theta_2.$$

A cette approximation, $\mathcal{V}_1$ représente le potentiel de surface d'un film complet composé exclusivement d'atomes; et $\mathcal{V}_2$ est la quantité correspondante pour l'adsorption moléculaire.

On dispose de deux groupes de données :

$$\mathcal{V} = -0,12; \quad \theta_1 = 0,57; \quad \theta_2 = 0$$

et $$\mathcal{V} = +0,23; \quad \theta_1 = 0,57; \quad \theta_2 = 0,43.$$

On en déduit

$$\mathcal{V}_1 = -0,21 \text{ volt} \quad \text{et} \quad \mathcal{V}_2 = +0,81 \text{ volt};$$

4°) Il est intéressant pour caractériser la stabilité des adsorptions atomique et moléculaire, de connaître les chaleurs différentielles d'adsorption correspondantes q_1 et q_2. Si l'on admet une erreur de l'ordre de RT, on peut se baser sur les considérations élémentaires développées précédemment [7] pour déterminer q_1 et q_2. On trouve ainsi que q_1 est égal à la chaleur différentielle d'adsorption q mesurée, sauf au voisinage de la saturation où la fixation de gaz s'effectue par adsorption substitutionnelle. De même q_2 est égal à q dans l'intervalle de concentration superficielle moyenne où l'adsorption n'est ni entièrement atomique ni substitutionnelle.

Les données expérimentales sur q ne sont pas nombreuses. D'après une valeur non publiée de SCHUIT citée par STEVENSON [19], $q_1 = 27$ Kcal/mole sur la surface nue d'un dépôt de platine. MAXTED a étudié l'adsorption sur le noir de platine à 20° C et à des pressions allant jusqu'à 3 mm Hg. Les valeurs obtenues correspondent à l'adsorption mixte de signe positif. On a dans ces conditions $q_1 = q_2 = q = 15$ Kcal/mole. En appliquant les formules des paragraphes 1004 et 1005 de l'ouvrage « Statistical Thermodynamics » de FOWLER et GUGGENHEIM [20], aux données de pression, de température et de recouvrement obtenues avec nos films, nous trouvons également une valeur d'environ 15 Kcal/mole.

On arrive donc à la conclusion vraiment surprenante que l'adsorption moléculaire de l'hydrogène a un effet thermique d'environ 15 Kcal/mole. C'est cette forte chaleur d'adsorption qui est responsable de la stabilité extraordinaire du film positif.

Nous espérons être en mesure de compléter cette discussion dans un proche avenir par quelques commentaires d'ordre général sur la signification de la stabilité de l'adsorption moléculaire et du signe négatif du film atomique.

***

Je suis heureux d'exprimer toute ma gratitude à M. le Professeur L. D'OR pour les conseils et les encouragements qu'il m'a donnés, au « Fonds National de la Recherche Scientifique » pour le mandat d'associé qu'il m'a conféré, et à l'« Union Minière du Haut-Katanga » pour l'aide financière qu'elle accorde à notre laboratoire. Je remercie vivement M. G. QUOILIN pour son aide technique compétente.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. SUHRMANN. — *Z. f. Elektrochemie*, 1952, **56**, 351.
(2) C. W. OATLEY. — *Proc. Phys. Soc.*, 1939, **51**, 318.
(3) R. C. L. BOSWORTH et E. K. RIDEAL. *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **162**, 1.
R. C. L. BOSWORTH. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1937, **33**, 394.
(4) J. C. P. MIGNOLET. — *J. Chim. phys.*, 1950, **47**, 172.
(5) J. C. P. MIGNOLET. — *Discussions Faraday Soc.*, 1950, **8**, 105.
(6) J. C. P. MIGNOLET. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1955, **74**, 685.
(7) J. C. P. MIGNOLET. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1955, **74**, 701.

(8) R. Suhrmann et W. Sachtler. — *Z. f. Naturfg*, 1954, 9 *a*, 14.
(9) R. Suhrmann et K. Schultz. — *Z. physik. Chem.*, 1954, **1**, 69.
(10) D. A. Dowden. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 977.
(11) J. C. P. Mignolet. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 753; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1955, **64**, 126.
(12) H. B. Michaelson. — *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 536.
(13) J. C.P. Mignolet. — *Discussions Faraday Soc.*, 1950, **8**, 326.
14) W. A. Zisman. — *Rev. Sci. Instr.*, 1932, **3**, 367.
(15) D. Roller, W. H. Jordan et C. S. Woodward. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 396 et les références citées dans cet article.
(16) G. L. Weissler et T. N. Wilson. — *J. Appl. Phys.*, 1953, **24**, 472.
(17) E. K. Rideal et B. M. W. Trapnell. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 126.
B. M. W. Trapnell. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **206**, 39.
(18) A. F. Benton. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1850.
(19) D. P. Stevenson. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 203.
(20) R. H. Fowler et E. A. Guggenheim. — *Statistical Thermodynamics*, Camb. Univ. Press, 1939.

DISCUSSION

La discussion relative à ce mémoire est reportée page 45.

LA POLARITÉ DE LA LIAISON CHIMISORPTIVE. MESURE DU POTENTIEL DE SURFACE ET DE LA CONDUCTIVITÉ SUR DES LAMES MÉTALLIQUES ÉVAPORÉES

par W. M. H. SACHTLER et G. J. H. DORGELO

[*Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij)*]

(*Manuscrit reçu le* 19-3-1956)

SOMMAIRE

Des films de nickel et de tantale ont été préparés par évaporation sous vide extrême, et leurs potentiels d'extraction électroniques ainsi que leurs conductivités électriques ont été mesurés avant, durant et après l'adsorption d'un gaz pur. Une discussion des potentiels de surface obtenus mène à la conclusion que la liaison chimisorptive des systèmes étudiés est essentiellement du type covalent et faiblement polarisée. Une relation approximative est dérivée donnant le potentiel de surface en fonction du potentiel d'extraction du métal adsorbant et de l'électronégativité du gaz adsorbé.

INTRODUCTION

Toute réaction d'un gaz à la surface d'un métal se fait en plusieurs étapes dont la première est toujours la chimisorption. Il en résulte une liaison chimique entre les atomes M de la surface métallique et les radicaux adsorbés X. Cette liaison chimisorptive M — X possède une certaine polarité qui nous intéresse pour plusieurs raisons. Il s'est trouvé que la polarité influence

1) la chaleur d'adsorption et

2) la variation de la chaleur d'adsorption avec la fraction de la surface occupée.

Ad 1)

Une mesure de l'énergie caractérisant la liaison chimisorptive est fournie par la chaleur d'adsorption. Cette propriété, à présent connue pour de nombreux systèmes, est fonction de la polarité de la liaison chimisorptive. En employant les lois approximatives de PAULING [34].

a) $$E_{M-X} = \frac{1}{2}(E_{X-X} + E_{M-M}) + 23{,}06(\alpha_M - \alpha_X)^2 \quad (1)$$

b) $$\alpha_M - \alpha_X = 10^{+18} . \mu \quad (2)$$

(E = énergie de formation; α = électronégativité selon PAULING; μ = moment dipolaire en unités électrostatiques), ELEY [18,35] a tenté d'estimer les chaleurs d'adsorption pour quelques systèmes dont le moment dipolaire μ de la liaison chimisorptive est connu par des mesures du potentiel de surface.

Ad 2)

La chaleur d'adsorption est fonction de la fraction occupée de la surface. Comme toutes les réactions superficielles se font sur des surfaces partiellement occupées, il est important de connaître la relation entre la chaleur d'adsorption et la fraction de surface occupée. Il y a plusieurs hypothèses pour ce phénomène dont la plus importante apparaît celle de l'hétérogénéité induite de la surface. Cette hypothèse admet que le potentiel d'extraction électronique Φ d'une surface métallique est changé par la présence de dipoles d'adsorption à cette surface selon

$$\Phi_\theta = \Phi_0 - 4\pi . \sigma . \mu . \theta \; 300 \text{ (volts)} \quad (3)$$

où Φ_θ = potentiel d'extraction pour une fraction occupée θ

Φ_0 = potentiel d'extraction de la surface nue

σ = nombre de sites d'adsorption par cm².

L'on admet que le moment dipolaire μ est positif si l'adsorbat est positif par rapport à l'adsorbant.

Comme la formation d'un nouveau dipole sur une telle surface nécessite un passage de charge à travers la surface, accompagné d'une énergie du type $e\,\Phi_\theta$ il en résulte que la chaleur d'adsorption doit dépendre de la fraction de surface occupée. Selon BOUDART [15], cette hétérogénéité induite explique quantitativement la diminution observée de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation de cette fraction.

Ces argumentations nous ont conduits à entreprendre une recherche systématique du problème de la polarité de la liaison chimisorptive. En principe, deux méthodes ont été employées :

A) Le potentiel de surface v, défini par

$$v = \Phi_0 - \Phi_\theta \quad (4)$$

est déterminé en mesurant le potentiel d'extraction d'un film métallique formé par évaporation sous vide

extrême, avant, pendant et après l'adsorption d'un gaz. Dans ce but la distribution spectrale de la sensibilité photoélectrique est mesurée. Afin de rendre cette méthode photoélectrique applicable même à des systèmes à grande fraction de surface occupée et pour augmenter l'exactitude de la détermination des courants photoélectriques, nous avons mis à point une nouvelle technique. Cette méthode se sert de l'augmentation du courant primaire due aux collisions des photoélectrons avec des atomes d'argon, introduits dans l'appareil. Il a été trouvé que cette augmentation est linéaire de sorte que le potentiel

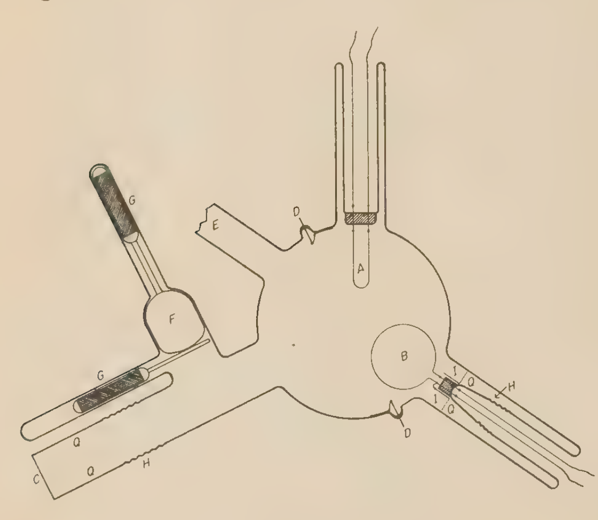


Fig. 1. — Cellule photoélectrique (schématisée).

A. Fil métallique à évaporer.
B. Anode.
C. Fenêtre en quartz
D. Fils en tungstène avec feuilles de platine (soudées à la paroi en pyrex) afin d'assurer le contact avec le film de métal
E. Vers système de vide.
F. Appareil pour protéger la fenêtre en quartz de la vapeur du métal.
G. Tige en fer revêtue de verre pyrex pour manipulations magnétiques.
H. pièce de transition quartz-verre pyrex.
I. Écran en platine servant à tenir le porte-anode en quartz libre de métal évaporé.
Q. tubes en quartz.

d'extraction obtenue par analyse selon Fowler [20] de la distribution spectrale de la photosensibilité, n'est pas influencé par la présence de l'argon. Par cette méthode il a été possible d'amplifier les courants photoélectriques d'un facteur de 35 environ; aussi des raies faibles de la source de lumière pouvaient être utilisées et, par conséquent, l'analyse Fowler gagnait considérablement en exactitude. Au moment où la fraction occupée de la surface adsorbante est si grande que la pression du gaz devient mesurable, la méthode conventionnelle ne peut plus être appliquée puisque les collisions des photoélectrons avec les molécules de gaz causent un changement incontrôlable du courant. La nouvelle méthode, par contre, permet d'étudier aussi ces systèmes, puisque l'effet dû aux collisions avec les atomes d'argon n'est modifié que d'une façon négligeable par un deuxième gaz de basse pression partielle.

B) La deuxième méthode pour étudier l'interaction électronique entre un gaz adsorbé et la surface adsorbante est basée sur le changement de la conductivité des lames métalliques formées par évaporation [33, 46, 47, 48]. Il est connu qu'un film de métal condensé de la vapeur à basse température possède une grande surface spécifique et par conséquent, les propriétés superficielles contribuent largement aux propriétés intrinsèques du métal, comme la conductivité électrique par exemple. Si un gaz est adsorbé sur un tel film métallique, la conductivité de celui-ci change d'une manière facilement mesurable. Ce changement caractérise la liaison adsorptive. Pour le moment il n'existe aucune théorie pour établir une corrélation entre cette variation de la conductivité et le potentiel de surface correspondant. Cependant, il apparaît intéressant de chercher empiriquement une telle relation qui nous permettra, peut-être, de remplacer plus tard les déterminations assez délicates des potentiels de surface par les mesures beaucoup plus simples de la conductivité.

Le procédé pour produire un vide extrême et pour préparer un film métallique suffisamment pur a été décrit ailleurs [1, 36]. Le principe de la méthode photoélectrique a été décrit par Suhrmann et Sachtler [45], la cellule photoélectrique employée est montrée sur la figure 1.

L'HYDROGÈNE SUR LE NICKEL

Le premier système auquel nous nous sommes intéressés était l'hydrogène adsorbé sur le nickel. Ce système possède un intérêt vital pour la catalyse des hydrogénations industrielles. Les données de la littérature au sujet du potentiel de surface de l'hydrogène chimisorbé sur le nickel montrent de grandes différences, même quant au signe du moment dipolaire. Suhrmann et Schulz [46, 47, 49] avaient trouvé au cours de leurs recherches de la conductivité des films de nickel que l'adsorption de l'hydrogène causait une augmentation de la conductivité du métal, tandis que l'oxygène avait un effet opposé. Ces auteurs sont arrivés à la conclusion que l'hydrogène adsorbé sur le nickel acquiert une charge positive par rapport à la surface en cédant son électron au métal. Un résultat identique avait été trouvé plus tôt par la

même école ([41—45]) pour l'adsorption de l'hydrogène sur le platine, au moyen de la méthode photoélectrique.

Par contre, MIGNOLET ([25]) avait trouvé qu'une chimisorption d'hydrogène cause une augmentation du potentiel d'extraction électronique, ce qui doit être interprété de telle manière que le dipole formé ait son pôle négatif à l'extérieur de la surface. MIGNOLET prétend que ses conditions expérimentales sont extrêmement pures, tandis qu'il n'est pas sûr que les films étudiés par SUHRMANN et SCHULZ et vieillis pendant une heure à température élevée sous une pression de gaz résiduelle de 10^{-8} mm Hg environ, étaient encore nus.

Nous sommes donc en présence de deux groupes de résultats contradictoires, l'un suggérant que l'hydrogène adsorbé sur le nickel est positif, tandis que l'autre suppose que l'hydrogène est négatif par rapport à la surface.

Les résultats d'AZUMA ([2]) et de BAKER et RIDEAL ([3]), confirmant le point de vue de MIGNOLET, n'étaient pas encore connus au moment où nous avons commencé nos recherches sur ce problème.

Afin de clarifier cette situation nous avons combiné les principes essentiels des méthodes utilisées par SUHRMANN et SCHULZ et par MIGNOLET ([26]). Des films de nickel ont été condensés à partir de la vapeur sous vide extrême et à la température ambiante, suivant une technique ressemblant à celle de MIGNOLET. L'émission photoélectrique et la conductivité électrique de ces films ont été mesurées, utilisant les méthodes développées par SUHRMANN et ses collaborateurs. Seulement pour obtenir des surfaces vraiment propres, nous avons préparé des films beaucoup plus épais que ceux de SUHRMANN et SCHULZ (résistance de nos films : 10 ohms environ), puisqu'il est évident, qu'après l'adsorption d'une quantité donnée de gaz résiduel, les films de grande surface seront toujours plus propres que ceux de petite surface; et les gaz libérés du fil de nickel au début de l'évaporation seront adsorbés de préférence par les premières couches atomiques du métal déposé. De plus, nos films n'étaient en général, pas vieillis après leur dépôt. Puis, l'hydrogène a été admis sur le film, et le changement de la conductivité et du potentiel d'extraction électronique a été enregistré. La structure de nos films avait été étudiée auparavant à l'aide de la microscopie électronique et de la diffraction des électrons ([36]). Les résultats de ces recherches, avaient indiqué que le métal est bien cristallisé en réseau cubique à faces centrées, et que les faces (111) et (100) prévalent dans la surface extérieure de nos couches.

Les résultats obtenus montrent que l'effet de l'hydrogène sur les propriétés du nickel dépend largement de l'état de propreté de la surface adsorbante. Il faut donc distinguer deux sortes de films :

1. Films contaminés.

Aux films, préparés par évaporation sous un vide modéré ($p \approx 10^{-5}$ mm Hg), dont les surfaces ne peuvent pas être considérées comme propres, une chimisorption d'hydrogène à température ambiante cause :

a) une augmentation de la conductivité,

b) un potentiel de surface positif.

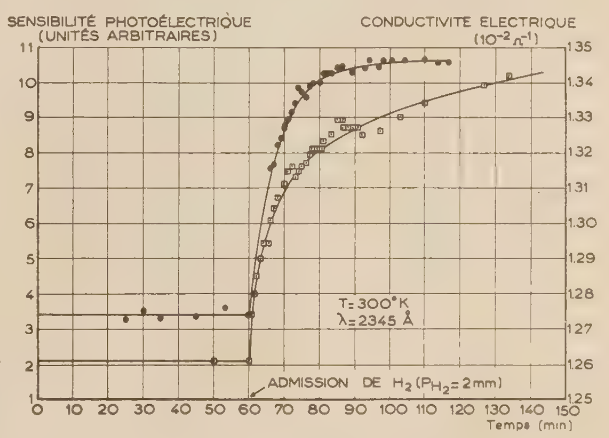


Fig. 2. — Sensibilité photoélectrique et conductivité électrique d'un film de nickel déposé sous vide modéré après adsorption d'hydrogène.

● sensibilité photoélectrique, corrigée pour le courant d'ions
◘ Conductivité.

La figure 2 montre la conductivité et l'émission photoélectrique en fonction du temps. Il est évident que l'équilibre n'est approché qu'après une quarantaine de minutes. Les effets ne peuvent pas être attribués à l'adsorption immédiate connue pour l'hydrogène sur le nickel propre. Pour la conductivité $\varkappa$ les résultats suivent une relation logarithmique du type

$$\varkappa = a + b \log (t_0 + t) \qquad (5)$$

(a et b = constantes, t = le temps).

2. Films propres.

Sur les films formés sous vide extrême ($p < 10^{-8}$ mm Hg), les effets causés par l'hydrogène adsorbé sont contraires à ceux décrits dans le dernier paragraphe. L'hydrogène adsorbé sur les surfaces de ce type cause :

a) une diminution de la conductivité (fig. 3),

b) un potentiel de surface négatif (fig. 4).

Contrairement au comportement des films contaminés ces effets sont immédiats.

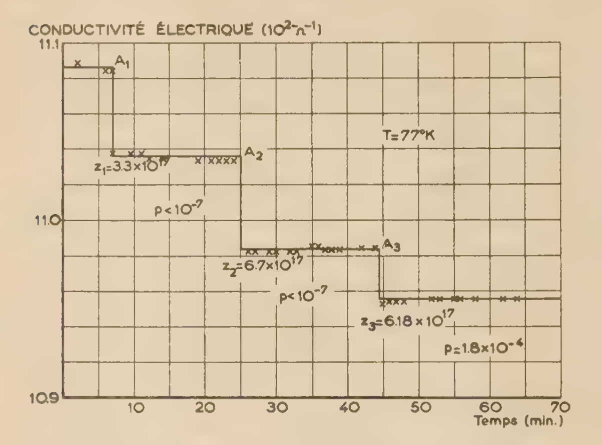


Fig. 3. — Conductivité électrique d'un film de nickel extrêmement pur après adsorption d'hydrogène.

A. Hydrogène admis.
z. Nombre de molécules d'hydrogène adsorbées successivement.
p. Pression en mm Hg après adsorption.

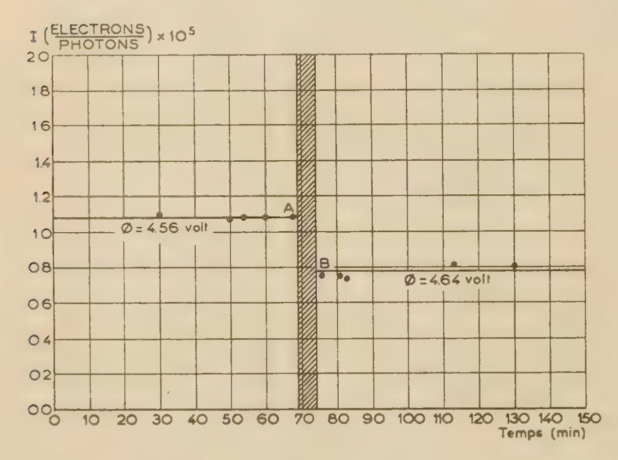


Fig. 4. — Sensibilité photoélectrique d'un film propre de nickel en fonction du temps.

Longueur d'onde : 2 482 Å, température ambiante
A. Hydrogène admis ($p = 1$ mm Hg).
B. Hydrogène évacué.

L'analyse selon Fowler de la distribution spectrale de l'émission photoélectrique du nickel propre avant et après l'admission d'hydrogène donne un potentiel de surface de

$$v \approx -0.1 \text{ volt}$$

pour l'hydrogène sur le nickel. Ces mesures ont été exécutées avant la mise à point de la nouvelle technique, décrite plus haut (amplification des courants par collisions aux atomes d'argon), c'est pourquoi la précision du résultat quantitatif est encore assez faible. Il était très encourageant de voir que les résultats d'Azuma (2) et de Baker et Rideal (3) qui, indépendamment, ont aussi trouvé un potentiel négatif de — 0,1 volt environ, sont en bon accord avec le nôtre.

Il paraît intéressant de noter que les effets observés permettent d'étudier non seulement la polarité de la liaison chimisorptive, mais aussi la cinétique du processus d'adsorption. Comme Schuit et De Boer(38) avaient trouvé que l'adsorption de l'hydrogène sur le nickel est immédiate si la surface est nue, mais lente si la surface est contaminée d'oxygène, cette analyse de la cinétique forme un support supplémentaire de notre interprétation que les films du premier groupe sont contaminés et que ceux du deuxième groupe sont essentiellement propres.

L'HYDROGÈNE SUR LE TANTALE

Pour une recherche systématique des potentiels de gaz adsorbés à la surface d'un métal au moyen de la méthode photoélectrique, le tantale apparaît plus favorable que le nickel pour les raisons suivantes :

1. Le potentiel d'extraction du tantale (4,12 volt) est considérablement plus bas que celui du nickel (5,03 volt). Par suite, l'intervalle spectral accessible est beaucoup plus grand dans le cas du tantale et, par conséquent la détermination des potentiels d'extraction et de surface devient plus exacte.

2. Le point de fusion du tantale (2 996° C) est beaucoup plus haut que celui du nickel (1 455° C). Cela est d'importance essentielle pour la propreté des films obtenus. Les fils métalliques du tantale peuvent être chauffés plus haut et par conséquent la purification thermique du tantale avant le dépôt du film peut toujours être effectuée beaucoup plus rigoureusement que dans le cas du nickel.

3. Selon Trapnell (50) la capacité adsorptive des films de tantale est bien supérieure à celle du nickel et des autres métaux étudiés. Cette propriété est causée

a) par les chaleurs d'adsorption élevées de la plupart des gaz intéressants [Beeck (9)] sur le tantale.

b) la grande surface spécifique des films de tantale. Nous avons étudié la structure de nos films à l'aide de la microscopie électronique et de la diffraction des électrons et nous avons trouvé que les films ne donnent pas de radiogramme de diffraction, ce qui signifie que les cristaux métalliques ont un diamètre inférieur à 100 Å.

La grande capacité adsorptive du tantale permet d'utiliser un film « getter » du même métal que le film étudié après. Par conséquent la phase gazeuse est libérée de préférence des gaz nuisibles à ce film, avant que ce dernier ne soit déposé. Du reste, par suite de la grande capacité adosrptive la surface du film reste encore relativement très propre, même après l'adsorption des dernières traces inévitables de gaz résiduel.

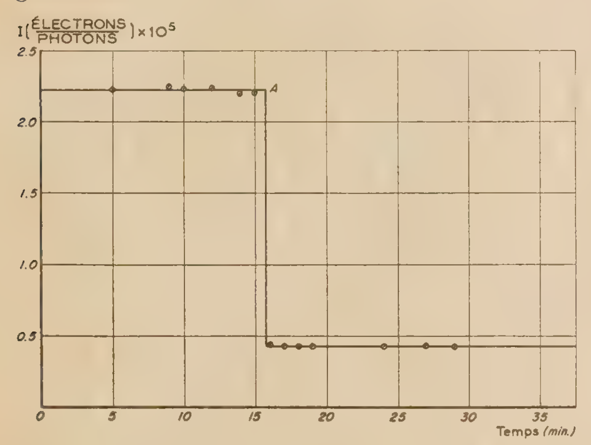


Fig. 5. — Sensibilité photoélectrique d'un film de tantale en fonction du temps.

Longueur d'onde : 2 576 Å, température ambiante

A : 4.14 × 10⁻⁶ moles d'hydrogène admises et complètement adsorbées par le film.

4. Les recherches décrites dans cet article négligent encore l'anisotropie cristalline de toute propriété superficielle. Pour étudier plus tard ce problème, on devra employer le microscope électronique à champs, inventé par Müller [33]. Dans ce but le tantale [10] est supérieur à tout métal à point de fusion plus bas.

L'effet de l'adsorption d'hydrogène sur l'émission photoélectrique à la température ambiante est révélé par quelques expériences. Les résultats d'une de celles-ci ont été présentés au tableau I et sur la figure 5. Il y apparaît que l'hydrogène adsorbé cause un potentiel de surface maximal de $v = -0{,}44$ volt. Cette valeur est en accord avec le résultat de Baker et Rideal [3] (— 0,43 volt). Il faut en conclure que la surface s'est couverte d'une couche dipolaire dont le pôle négatif est à l'extérieur.

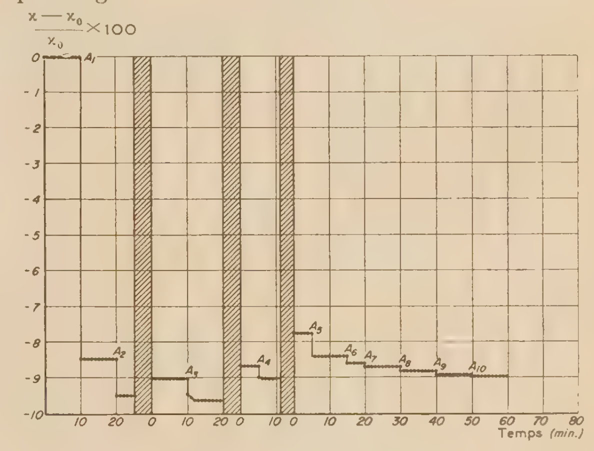


Fig. 6. — Changement relatif de la conductivité d'un film de tantale en fonction du temps à la température de l'azote liquide.

Aux points $A_1 - A_8$ les quantités suivantes d'hydrogène ont été admises :

$z_1 = 28.57 \times 10^{-4}$ moles
$z_2 = 21.45 \times$ —
$z_3 = 7.72 \times$ —
$z_4 = 6{,}62 \times$ —
$z_5 = 20{,}20 \times$ —
$z_6 = 21{,}73 \times$ —
$z_7 = 13.29 \times$ —
$z_8 = 20.36 \times$ —
$z_9 = 15.49 \times$ —
$z_{10} = 19.65 \times$ —

Dans les parties hachées la mesure a été interrompue pendant quelques heures.

Il paraît que, par suite, la surface se reprend tant soit peu, ce qui est probablement attribuable à la diffusion de l'hydrogène

Le même résultat est déduit des mesures de la conductivité à la température de l'azote liquide. La figure 6 montre qu'une admission d'hydrogène

TABLEAU I

Potentiel d'extraction d'un film de tantale en fonction de l'adsorption d'hydrogène.

	Potentiel d'extraction (volts)	Potentiel de surface de l'adsorbat (volts)
Tantale, une nuit après le dépôt	4,12	—
Tantale sous argon	4,12	—
Dito, le lendemain	4,10	—
Dito, après admission d'hydrogène	4,54	— 0,44
Dito, après deuxième admission d'hydrogène	4,46	— 0,36
Dito, après troisième admission d'hydrogène	4,41	— 0,31

cause une chute de la conductivité, une deuxième quantité d'hydrogène cause un effet similaire, mais moins grand et de cette façon un état d'équilibre est atteint. Tous ces effets sont immédiats; quand l'hydrogène est admis, la conductivité prend immédiatement sa nouvelle valeur et reste ensuite constante. On a l'impression que le parallélisme entre le potentiel de surface et l'effet sur la conductivité trouvé pour le système hydrogène nickel vaut aussi pour le tantale.

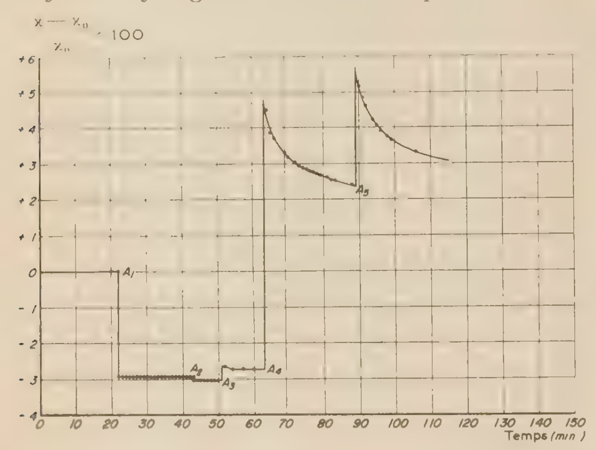


Fig. 7. — Changement relatif de la conductivité électrique d'un film de tantale à 0° C en fonction du temps.

Aux points $A_1 — A_5$ les quantités suivantes d'hydrogène ont été admises :

$z_1 = 1.68 \times 10^{-5}$ moles
$z_2 = 1.94 \times$ —
$z_3 = 1.28 \times$ —
$z_4 = 14.12 \times$ —
$z_5 = 26.82 \times$ —

Par contre, le comportement du tantale devient complètement différent, si l'expérience de conductivité est effectuée à la température ambiante. La figure 7 montre que dans ce cas le comportement initial est encore identique aux effets trouvés à la température de l'azote liquide, mais après qu'une certaine fraction de surface est occupée, une admission supplémentaire d'hydrogène cause une brusque augmentation de la conductivité, et cette dernière ne reste plus contante mais un effet lent de signe opposé suit l'effet immédiat. Nous croyons que ce nouvel effet est causé par une diffusion de l'hydrogène dans le réseau cristallin du tantale. On sait des travaux de HÄGG (22) que l'hydrogène dissous dans le tantale forme des phases [Ta_2H] et [TaH], et il est évident que la formation de telles phases influencera beaucoup la conductivité du métal. Il en résulte un gradient de concentration d'hydrogène à travers le film de tantale causant successivement la formation des phases [Ta]H, [Ta_2H] et [TaH]. Il est intéressant à noter que le potentiel d'extraction, étant une propriété superficielle, ne révèle guère ce phénomène de diffusion, seulement il est possible que la faible diminution de l'effet initial, causée par la seconde et troisième addition d'hydrogène (voir tableau I) doive être attribuée à ce phénomène. Pour les problèmes où l'adsorption et l'absorption sont importantes la conductivité promet des possibilités intéressantes d'investigation.

L'AZOTE SUR LE TANTALE

Afin de connaître les paramètres contribuant au potentiel de surface il est important d'avoir des

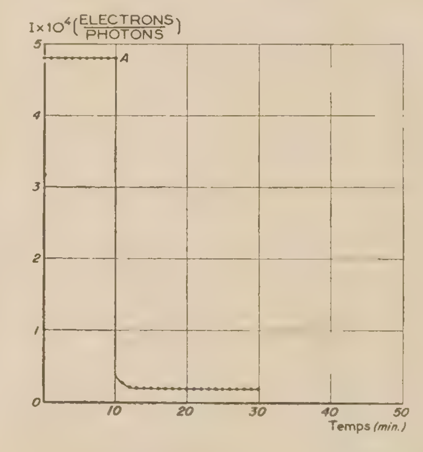


Fig. 8. — Sensibilité photoélectrique d'un film de tantale en atmosphère d'argon en fonction du temps.

Longueur d'onde : 2 653 Å.
Température : ambiante.
Pression d'argon : 0.210 mm Hg.
A admission d'azote, pression totale = 0,840 mm.

données expérimentales sur les potentiels de surface dus aux simples gaz dont les données atomiques

TABLEAU II

Potentiel d'extraction d'un film de tantale en fonction de l'adsorption d'azote.

Surface	Potentiel d'extraction (volts)	Potentiel de surface (volts)
Tantale nu	4,13	—
Tantale + argon	4,13	—
Admission d'azote	4,51	— 0,38
Gaz remplacé par argon frais.	4,51	— 0,38
Après une nuit de repos	4,46	— 0,33
Deuxième addition d'azote	4,46	— 0,33

sont bien connues. C'est pourquoi nous avons étudié le potentiel de surface d'azote adsorbé sur le tantale

dans les mêmes conditions que précédemment. Le résultat de cette étude a été donné sur la figure 8 et au tableau II. On y voit que le comportement de l'azote adsorbé ressemble celui de l'hydrogène. Le potentiel de surface est négatif et sa valeur maximum est d'environ — 0,4 volt.

DISCUSSION

La vraie nature de la liaison chimisorptive est encore sujette à de nombreuses discussions ([17, 18, 19, 23, 51, 52]). La présence d'un potentiel de surface assez grand suggère que cette liaison ait une portion hétéropolaire, mais les résultats ne prouvent pas que cette liaison soit purement ionique. Nous croyons plutôt que l'expérience suggère que la liaison chimisorptive peut être considérée comme une liaison covalente polarisée. Suivant PAULING nous proposons de décrire l'état actuel par une résonance des trois formes mésomères :

$$a)\ M - X \quad b)\ M^{+}X^{-} \quad c)\ M^{-}X^{+}$$

Si la conception générale que le potentiel de surface dépend exclusivement de la portion hétéropolaire de la liaison chimisorptive est juste, il faut conclure que les potentiels de surface mesurés donnent une indications des contributions relatives des deux structures (*b*) et (*c*) sans donner des renseignements en ce qui concerne la contribution de la structure (*a*).

Pour estimer les contributions relatives des deux structures (*b*) et (*c*) nous considérons leurs énergies de formation H_b et H_c :

$$\begin{aligned} H_b &= e\Phi - eE + Q_i \\ H_c &= eI - e\Phi + Q_i \end{aligned} \qquad (6)$$

(E = électroaffinité du radical X = potentiel d'ionisation X^-,
I = potentiel d'ionisation du radical X,
Q_i = l'énergie due aux forces d'image).

Ici, la différence infinitésimale entre les potentiels d'extraction du métal neutre et du métal après l'addition d'un électron a été négligée. De même, on a négligé le fait que l'énergie causée par la force d'image dépend aussi de la grandeur de l'ion adsorbé et sera donc en fait différente pour (*b*) et (*c*).

Pour estimer les contributions relatives des deux structures (*b*) et (*c*), on considère la différence

$$H_b - H_c = 2e\left[\Phi - \frac{1}{2}(I + E)\right] \qquad (7)$$

Le terme 1/2 (I + E), contenant seulement des grandeurs caractéristiques de l'adsorbat apparaît identique à « l'électronégativité absolue » Ψ, définie par MULLIKEN ([31]). On voit donc que la contribution relative des deux structures dans l'équilibre de mésomérie est déterminée par la différence Φ — Ψ. Si cette différence est positive, la structure (*c*) sera favorisée par rapport à (*b*) et l'adsorbat acquerra une charge positive par rapport à la surface; par contre si la différence Φ — Ψ est négative le signe du dipole — et donc aussi celui du potentiel de surface — changera. De même que l'expression Ψ = 1/2 (I + E) représente l'électronégativité de l'adsorbat, on peut dire que la grandeur Φ représente également l'électronégativité de la surface adsorbante.

Ces conclusions nous rendent capables de prévoir qualitativement le potentiel de surface pour les adsorbats dont l'électronégativité est connue. Sur le tableau III les valeurs du terme (Φ — Ψ) sont comparées aux potentiels de surface trouvés expérimentalement.

On voit, en effet, que pour les systèmes du tableau III notre conclusion semble justifiée, le terme (Φ — Ψ) et les potentiels de surface mesurés ont dans tous les cas le même signe. Remarquons en passant que ce signe est négatif pour la plupart des gaz simples chimisorbés. Ce fait expérimental devient maintenant compréhensible, si l'on considère que les électronégativités Ψ des simples gaz sont supérieures aux potentiels d'extraction Φ des métaux purs. Par conséquent, une liaison covalente M — X sera polarisée dans le sens que l'atome adsorbé acquiert une charge négative.

L'accord qualitatif entre les conséquences de notre argumentation et l'expérience nous a engagés à tenter, ensuite, l'étape suivante et de considérer non seulement le signe, mais aussi l'ordre de grandeur du potentiel de surface envisagé. Jusqu'à ce point, l'argumentation était toujours analogue à celle de PAULING et MULLIKEN, à savoir que le moment dipolaire doit être proportionnel à la différence des électronégativités de deux partenaires. Quant au facteur de proportionnalité, PAULING ([34]), se basant sur les électronégativités de son échelle, a trouvé empiriquement le résultat donné en équation (2) de cet article. Supposant que les deux échelles d'électronégativités soient liées par un facteur constant de conversion, on pourra substituer le terme ($\alpha_M - \alpha_X$) en équation (2) par le terme const. (Φ — Ψ).

Nous croyons cependant que l'équation (2) n'est plus valable quantitativement pour le cas de la liaison chimisorptive sur les métaux. Il ne faut pas oublier que cette équation n'a été vérifiée que pour des molécules oligo-atomiques assez rigides, mais quand un des partenaires du dipole fait partie du système hautement polarisable d'un métal il faut s'attendre à ce que le moment dipolaire soit « tamponné » par le gaz électronique. C'est pourquoi nous modifions l'équation (2) en la remplaçant par

$$\mu = yz10^{-18}(\Phi - \Psi) \qquad (8)$$

où y = facteur de conversion entre les échelles d'électronégativité de PAULING et de MULLIKEN et z = « coefficient tampon », rendant compte de la haute polarisabilité du métal. Pour y on emploiera la valeur empirique de SKINNER et PRICHARD ([40]). $y = 1/3{,}15$. Le coefficient tampon z dont la valeur se trouve entre les limites $0 < z < 1$ est à priori inconnu. En principe, l'effet symbolisé par z correspond à la conception conventionnelle du potentiel d'image qui est également une conséquence de la polarisabilité du gaz électronique du métal.

Cette équation contient comme seul terme inconnu le paramètre z qui, par suite, peut être estimé à partir des résultats expérimentaux, communiqués dans cet article. Pour $\theta \sim 1$, on obtient

$$v \sim 1{,}2 . 10^{-15} z\sigma(\Phi - \Psi) \text{ (volts)} \qquad (10)$$

Le tableau IV donne la valeur de z, estimée pour le nickel et le tantale selon la formule (10) à la base des données des trois systèmes étudiés.

La relation (9) a toutes les caractéristiques d'une loi approximative. Ni l'interaction mutuelle des

TABLEAU III

Potentiels de surfaces empiriques et différences des électronégativités.

Système	Ψ (*) (volts)	Φ (**) (volts)	Φ — Ψ (volts)	v (volts)	Auteurs
Pt — O	> 9,95 (***)	4,72	< — 5,23	— 1,19	Oatley (32)
				— 1,1 à — 1,2	Giner et Lange (21)
Pd — O	> 9,95 (***)	4,82	— 2,12	— 0,2 à — 1,25	Giner et Lange (21)
Ni — H	7,17	5,03	— 2,12	— 0,1	Azuma (2)
				— 0,12	Baker et Rideal (3)
				— 0,1	Sachtler et Dorgelo, cet article
				— 0,345	Mignolet (25)
Ni — O	> 9,95	5,03	— 4,92	— 1,4	Bosworth (12)
				— 1,6	Mignolet (28)
W — H	7,17	4,50	— 2,67	— 1,12	Bosworth (12)
				— 1,26	Bosworth et Rideal (13)
				— 0,48	Mignoler (28)
				— 0,65	Mignolet (27)
W — O	> 9,95 (***)	4,50	< — 5,45	— 1,74	Bosworth et Rideal (13)
				— 1,90	Mignolet (28)
W — N	> 7,35 (***)	4,50	— 2,85	— 0,50	Mignolet (28)
				— 1,38	Bosworth et Rideal (14)
Au — O	> 9,95 (***)	4,73	< — 5,22	— 0,9 à — 1,2	Giner et Lange (21)
Ta — H	7,17	4,12	— 3,05	— 0,43	Baker et Rideal (3)
				— 0,44	Sachtler et Dorgelo, cet article
Ta — N	> 7,35 (***)	4,12	< — 3,23	— 0,38	Sachtler et Dorgelo, cet article
Fe — H	7,17	4,77	— 3,40	— 0,19	Baker et Rideal (3)
				— 0,47	Mignolet (24)
Co — H	7,17	4,18	— 2,99	— 0,06	Baker et Rideal (3)
Zr — Cl	9,45 (***)	3,60	— 5,85	— 0,43	Malamud et Krumbein (24)
Ti — Cl	9,45 (***)	3,95	— 5,60	— 0,31	Malamud et Krumbein (24)
W — Cs	2,21 (***)	4,50	+ 2,29	+ 3,0	Taylor et Langmuir (49)
W — Ba	2,84 (***)	4,50	+ 1,66	+ 2,4	Becker (5)
W — K	2,52 (***)	4,50	+ 1,98	+ 2,18	Bosworth et Rideal (13)

(*) Selon SKINNER et PRICHARD ([40]).
(**) Selon SACHTLER ([37]).
(***) Calculé à partir de l'électronégativité de PAULING en employant le facteur de conversion donné par SKINNER et PRICHARD ([40]).

Après avoir obtenu maintenant, une expression pour le moment dipolaire de la liaison chimisorptive, il nous reste encore à introduire cette relation dans l'équation (3) afin d'éliminer la grandeur μ et de la remplacer par une grandeur accessible à la mesure directe. Il en résulte :

$$v = 1{,}2 . 10^{-15} z\sigma\theta(\Phi - \Psi) \text{ (volts)} \qquad (9)$$

dipôles à grande occupation de la surface, ni l'anisotropie cristalline du potentiel d'extraction n'a été considérée. Du reste il paraît douteux qu'il soit justifié de considérer tous les dipôles d'une surface occupée comme étant de nature identique ([6-8]). Enfin, il faut rappeler que le potentiel d'extraction n'est pas constant mais dépend, lui aussi, de l'occupation de la surface. Il est facile de rendre compte formellement

de cet effet en introduisant (4) dans (9), ce qui conduit à l'expression :

$$v = \frac{1{,}2 \,.\, 10^{-15}\sigma z\theta(\Phi_0 - \Psi)}{(1 + 1{,}2 \,.\, 10^{-15}\sigma z\theta)} \text{ (volts)} \qquad (11)$$

Cependant, en ce moment, l'expérience ne permet pas de décider si la relation (11) est une véritable amélioration sur l'approximation grossière (9), ou si les effets toujours négligés sont plus importants que l'effet secondaire considéré en (11).

TABLEAU IV

Estimation du coefficient z selon (10).

Métal	Adsorbat	Ψ (volts)	Φ (volts)	Φ — Ψ (volts)	v (volts)	Faces cristallographiques, prévalant à la surface extérieure	σ × 10^{-15}	z
Ni	H	7,17	5,03	— 2,14	— 0,1	(111) et (100)	1,74	0,03
Ta	H	7,17	4,12	— 3,05	— 0,43	(110) er (100)	1,21	0,12
Ta	N	7,35 (*)	4,12	— 3,23	— 0,4	(110) et (100)	1,21	0,1

(*) Basé sur l'état normal d'azote atomique.

En concluant nous résumons que les conceptions employées ont permis de prévoir le signe exact du potentiel de surface. Il paraît donc justifié de traiter la liaison chimisorptive en liaison covalente polarisée. La même conclusion a été déduite par Broeder, Van Reijen et Korswagen ([16]) de leur expérience au sujet de l'influence d'un adsorbat sur les propriétés ferromagnétiques d'un métal adsorbant.

Un deuxième résultat est de nature empirique, montrant que le changement de conductivité des lames métalliques est symbate au potentiel de surface pour les systèmes étudiés. Dans les cas où une chimisorption du gaz est la seule interaction avec le métal, le changement de la conductivité et le potentiel de surface sont complètement analogues, mais quand l'adsorption est accompagnée d'une absorption, la méthode de conductivité offre des possibilités supplémentaires intéressantes d'étudier les effets électroniques. Il y a lieu d'espérer qu'une combinaison de ces méthodes aidera à élucider les problèmes fondamentaux de toutes les réactions d'un gaz à la surface d'un métal.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à exprimer leur reconnaissance à la direction du Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam qui a bien voulu leur permettre la publication des résultats de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. A. Allen. — *Review of pure and applied Chemistry* (Roy. Australian Chemical Institute), 1954, **4**, 133.
(2) K. Azuma. — *Shokubai*, 1954, **10**, 1.
(3) M. Mc. D. Baker et E. Rideal. — *Nature*, 1954, **174**, 1185.
(4) M. Mc. D. Baker et E. Rideal. — *Trans. Far. Soc.*, 1955, **51**, 1592.
(5) J. A. Becker. — *Trans. Far. Soc.*, 1932, **28**, 151.
(6) J. A. Becker. — *Annals New-York Academy Sciences*, 1954, **58**, 723.
(7) J. A. Becker. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1643.
(8) J. A. Becker et R. G. Brandes. — *Journ. Chem. Phys.* 1955, **23**, 1323.
(9) O. Beeck. — *Disc. Far. Soc.*, 1950, 118.
(10) H. Birkenschenkel, R. Haefer, P. Metzger. — *Acta physica austriaca*, 1953, **7**, 402.
(11) R. C. L. Bosworth. — *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1937, **33**, 394.
(12) R. C. L. Bosworth. — *Trans. Far. Soc.*, 1939, **35**, 397.
(13) R. C. L. Bosworth et E. K. Rideal. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A 162**, 1.
(14) R. C. L. Bosworth et E. K. Rideal. — *Physica*, 1937, **4**, 925.
(15) M. Boudart. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3556.
(16) J. J. Broeder, L. L. van Reijen et A. R. Korswagen. — *Journal de Chimie Physique*, conférence à ce congrès.
(17) D. A. Dowden et P. W. Reynolds. — *Disc. Far. Soc.*, 1950, 184.
(18) D. D. Eley. — *Disc. Far. Soc.*, 1950, 99.
(19) H. J. Engell et K. Hauffe. — *Z. Elektrochemie*, 1953, **57**, 762.
(20) R. H. Fowler. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 45.
(21) J. Giner et E. Lange. — *Naturwissenschaften*, 1953, **40**, 506.
(22) G. Hägg. — *Z. phys. Chemie*, 1931, **B 11**, 433.
(23) I. Higuchi, T. Ree et H. Eyring. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4969.
(24) H. Malamud et A. D. Krumbein. — *Journ. appl. physics*, 1954, **25**, 591.
(25) J. C. P. Mignolet. — *Disc. Far. Soc.*, 1950, 105.

(26) J. C. P. Mignolet. — *Disc. Far. Soc.*, 1950, 326.
(27) J. C. P. Mignolet. — *Journ. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 341.
(28) J. C. P. Mignolet. — *Rec. Trav. Chim.*, 1955, **74**, 685.
(29) J. C. P. Mignolet. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1955, **64**, 126.
(30) E. W. Müller. — *Ergebnisse d. exact. Naturw.*, 1953, **27**, 290.
(31) R. S. Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 782.
(32) C. W. Oatley. — *Proc. Phys. Soc.*, 1939, **51**, 318.
(33) Z. Oda. — *Ojô Butsuri*, 1953, **22**, 142.
(34) L. Pauling. — *The Nature of the Chemical Bond*, New-York, 1945.
(35) W. M. H. Sachtler. — *Rec. trav. chim.*, 1953, **72**, 897.
(36) W.M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo et W. van der Knaap. — *Journ. de chimie physique*, 1954, **51**, 491.
(37) W. M. H. Sachtler. — *Z. Elektrochemie*, 1955, **59**, 119.
(38) G. C. A. Schuit et N. H. de Boer. — *Rec. trav. chim.*, 1951, **70**, 1067.
(39) G. M. Schwab. — *Angew. Chemie*, 1955, **67**, 433.
(40) H. A. Skinner et H. O. Prichard. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 1254.
(41) R. Suhrmann. — *Phys. Z.*, 1929, **30**, 939.
(42) R. Suhrmann. — *Z. Elektrochemie*, 1929, **35**, 681.
(43) R. Suhrmann et H. Csech. — *Z. f. physik. Chemie*, 1935, **B 28**, 215.
(44) R. Suhrmann et W. Sachtler. — *Proc. Int. Symp. React. Solids*, Gothembourg, Suède, 1952, 601.
(45) R. Suhrmann et W. Sachtler. — *Z. Naturforschung*, 1954, **9 a**, 14.
(46) R. Suhrmann et K. Schulz. — *Z. phys. Chem.*, 1954, N. F. **1**, 69.
(47) R. Suhrmann et K. Schulz. — *J. Coll. Sci.*, 1954, Suppl. 1, 50.
(48) R. Suhrmann et K. Schulz. — *Z. f. Naturforschung*, 1955, **10 a**, 517.
(49) J. B. Taylor et I. Langmuir. — *Phys. Rev.* 1933, **44**, 432.
50) B. M. W. Trapnell. — *Trans. Far. Soc.*, 1955, **51**, 368.
(51) I. F. F. Wolkenstein. — *Izvest. A. N. SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 1953, 788.
(52) I. F. F. Wolkenstein. — *Izvest. A. N. SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 1953, 972.

DISCUSSION

La discussion relative à ce mémoire est reportée page 45.

CHANGEMENTS DE L'AIMANTATION DU NICKEL CAUSÉS PAR DES COUCHES ADSORBÉES

par J. J. BROEDER, L. L. VAN REIJEN ET A. R. KORSWAGEN

[*Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij)*]

(*Manuscrit reçu le* 19-3-1956)

SOMMAIRE

L'expérience a montré que la présence d'orbitales non occupées dans la bande *d* d'un métal de transition est une condition indispensable de la chimisorption de l'hydrogène sur ce métal. On en a conclu que cette adsorption devrait influencer le nombre de ces orbitales.

Cela nous a amenés à étudier le changement du moment magnétique du nickel sous l'influence de gaz adsorbés à sa surface.

L'adsorption d'hydrogène, d'éthylène ou d'acétylène fait diminuer le moment magnétique du nickel. Nous n'avons constaté aucun effet pour l'azote, tandis que l'oxygène fait diminuer le moment. Ces derniers résultats sont en contradiction avec ceux de M. Selwood et coll.

A la base des résultats obtenus dans ces mesures on discute la liaison de chimisorption au nickel.

1. INTRODUCTION

La plupart des métaux de transition montrent une activité catalytique dans des réactions d'hydrogénation et sont bien connus par le phénomène de la chimisorption de l'hydrogène à leur surface. A ce dernier sujet un grand nombre de données ont été recueillies qui peuvent servir dans les recherches dans le domaine de la catalyse [voir O. Beeck (2) et B. M. W. Trapnell (13)].

Le cuivre, bien qu'étant un métal de transition, ne montre aucune chimisorption d'hydrogène à la température normale. Ce fait remarquable a fait supposer à plusieurs auteurs [D. A. Dowden (3) et O. Beeck (1)] que la chimisorption d'hydrogène dépend de la présence de trous (orbitales non-occupées) dans la bande 3 *d* : la bande 3 *d* du cuivre est complètement occupée, celle du nickel en contient 0,6 par atome de nickel.

Les métaux de transition sont généralement soit para-magnétiques, soit ferromagnétiques et dans les deux cas le moment magnétique est déterminé complètement par le nombre d'électrons-*d* célibataires, donc par le nombre de trous dans la bande *d*. Supposant que la chimisorption influence le nombre de ces trous l'on pourrait s'attendre à ce que le moment magnétique dépende de la quantité d'hydrogène chimisorbé [voir P.W. Selwood (11)]. Étant donné que le nickel est un métal ferromagnétique, nous avons supposé qu'il présentait une bonne chance d'observer et de mesurer cet effet. Par conséquent nous l'avons choisi pour nos expériences.

L'effet électronique de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est proportionnel à la surface accessible, tandis que le moment magnétique est proportionnel au volume du métal. Afin d'obtenir un effet mesurable, il y a donc avantage à étudier le métal dans un état finement dispersé dont la surface contient un nombre d'atomes relativement grand. Dans ce but nous avons choisi le même catalyseur Ni — SiO_2 qui a été employé dans nos études antérieures concernant l'équilibre d'adsorption d'hydrogène au nickel [G. C. A. Schuit et N. H. de Boer (9, 10)] la granulométrie du nickel par mesures magnétiques [W. Heukelom, J. J. Broeder et L. L. van Reijen (5)].

Dans cet article nous allons décrire les résultats de cette étude du moment magnétique en fonction de la quantité d'hydrogène adsorbé. En outre, nous présenterons les résultats de quelques mesures préliminaires sur l'influence de l'adsorption de quelques gaz autres que l'hydrogène, à savoir l'oxygène, l'azote, l'éthylène et l'acétylène.

2. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Le mode de préparation des échantillons ainsi que la méthode de mesure de l'aimantation ont déjà été décrits dans des publications antérieures (5). Nous en donnerons ici une description sommaire :

Du gel de silice Davison (grade 22) est imprégné d'une solution de nitrate de nickel, le système ainsi obtenu étant séché à 110° C. Analyse chimique du produit séché : Ni 9.7 %, SiO_2 67 % (No. CLA 8 505). La réduction se fait pendant 2 h dans un courant d'hydrogène purifié, à une pression d'une atmosphère et à une température de 500° C. Ensuite l'échantillon est purifié pendant 2 h sous vide à une température de 400° C. Le traitement entier se fait dans un tube à réaction dont la forme permet d'effectuer les mesures de l'adsorption et de l'aimantation sans en sortir l'échantillon.

L'hydrogène servant à la réduction passe par une solution de $CrCl_2$ pour le libérer d'oxygène. Ensuite le courant passe par une solution caustique, une solution de $HgCl_2$ et de l'eau. Le gaz est séché en le menant par un piège à neige carbonique. La teneur en oxygène se trouve ainsi réduite à $< 0{,}01$ %.

Les quantités de gaz adsorbé sont mesurées par dosage volumétrique.

Pour les mesures de l'aimantation la poudre se trouve dans un tube latéral du tube à réaction à diamètre intérieur de 0,4 cm et une longueur de 10 cm. Une bobine fournit un champ magnétique de 166 700 A/m (= 2 000 Oe) au maximum à l'endroit où se trouvent deux bobines d'induction, dans l'une desquelles se trouve le tube contenant l'échantillon. L'autre bobine d'induction donne une f.e.m. de signe opposé. On mesure la somme algébrique des deux f.e.m. qui est ainsi une mesure de l'aimantation de la poudre. Pour des champs jusqu'à environ 80 000 A/m nous avons mesuré les effets d'induction produits par un courant alternatif de 50 c/sec; pour les champs plus grands les effets d'induction ont été produits par l'interruption d'un courant continu et mesurés à l'aide d'un galvanomètre ballistique.

3. RÉSULTATS DES MESURES

a) Résultats pour l'hydrogène.

Les échantillons soumis à ces expériences sont les nos. 10, 11 et 15 (voir les tableaux I-III). Pour chacun

TABLEAU I
Echantillon 10.

θ	σ/σ_s					
	H = 8 000	15 000	30 000	60 000	120 000	166 700 A/m
0	0,025	0,065	0,129	0,235	0,394	0,481
0,181	0,027	0,065	0,131	0,243	0,395	0,490
0,362	0,021	0,056	0,112	0,204	0,326	0,412
0,550	0,021	0,055	0,109	0,192	0,317	0,395
0,726	0,019	0,048	0,100	0,184	0,292	0,361
0,880	0,012	0,041	0,092	0,175	0,275	0,344
0,917	0,014	0,043	0,096	0,173	0,292	0,336
0,972	0,011	0,031	0,086	0,160	0,249	0,301
0	0,028	0,068	0,132	0,240	0,383	0,466

TABLEAU II
Echantillon 11.

θ	σ/σ_s						
	H = 4 000	8 000	15 000	30 000	60 000	120 000	166 700 A/m
0,226	0,0100	0,036	0,074	0,136	0,227	0,340	0,401
0,427	0,0085	0,034	0,071	0,130	0,214	0,327	0,374
0,621	0,0070	0,033	0,069	0,129	0,215	0,320	0,377
0,799	0,0105	0,032	0,068	0,122	0,203	0,303	0,355
0,932	0,0095	0,028	0,062	0,115	0,194	0,285	0,324
0,983	0,0085	0,030	0,063	0,126	0,193	0,284	0,322
0,983	0,0065	0,026	0,059	0,110	0,185	0,272	0,303
0	0,0105	0,040	0,079	0,145	0,239	0,361	0,433
0,095	0,0110	0,037	0,076	0,139	0,230	0,345	0,410
0,472	0,0120	0,035	0,072	0,131	0,217	0,324	0,382
0,782	0,0065	0,030	0,065	0,121	0,201	0,297	0,348
0,962	0,0070	0,030	0,063	0,117	0,194	0,280	0,326
0	0,0095	0,038	0,078	0,143	0,238	0,355	0,425

de ces échantillons nous avons mesuré l'aimantation σ dans des champs d'intensité de 8000 jusqu'à 166700 A/m La fraction de surface occupée par l'hydrogène variait de 0 à 98 % de la surface totale. La fraction occupée est indiquée par θ, valeur qui, à occupation totale, est égale à 1. Par définition l'occupation totale sera celle correspondant à la quantité d'hydrogène adsorbé à — 78° C et 100 mm Hg [voir G. C. A. Schuit et N. H. de Boer (10)]. Cette quantité a été déterminée pour l'échantillon n° 15. Pour les autres échantillons elle a été calculée par comparaison de l'adsorption d'hydrogène de tous les échantillons à température et à pression égale et en supposant qu'à des conditions égales de température et de pression les fractions occupées correspondantes soient égales aussi.

L'aimantation à saturation σ_s des échantillons non-couverts d'hydrogène n'est atteinte qu'à des champs tellement élevés qu'ils étaient inaccessibles à une mesure directe. Par conséquent elle a été déterminée selon la méthode d'extrapolation décrite par W. Heukelom, J.J. Broeder et L.L. van Reijen (5). Les valeurs ainsi trouvées correspondent bien à ce qu'on pourrait attendre à la base des teneurs en nickel connues. La figure 1 et le tableau II représente σ/σ_s de l'échantillon n° 11 en fonction du champ H pour plusieurs valeurs de θ comme paramètre. Les mêmes valeurs ont été représentées sur la figure 2 en fonction de θ, avec H comme paramètre.

Pour les deux autres échantillons on trouve des résultats analogues. Ceux-ci sont présentés dans les tableaux I et III.

déterminés à l'aide de la méthode des moindres carrés. Si nous représentons les droites par σ/σ_s

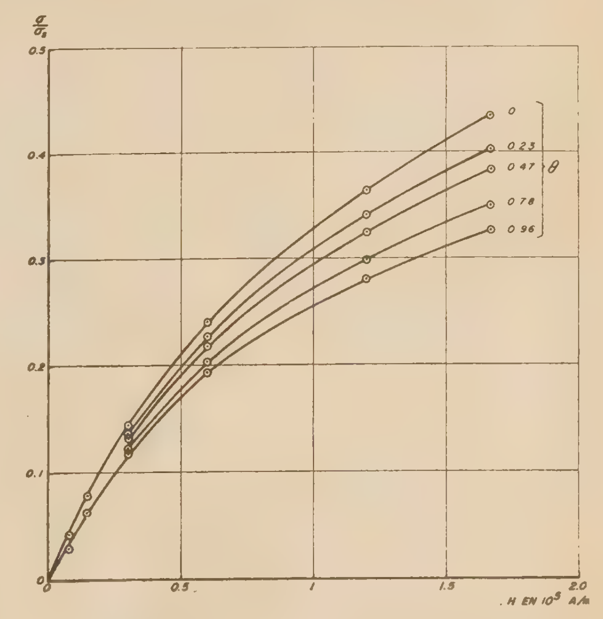


Fig. 1. — Influence de l'adsorption de l'hydrogène sur le nickel finement dispersé; courbes d'aimantation à diverses fractions de surface occupées

H : Champ magnétique
σ_s : Aimantation à saturation
θ : Fraction de surface occupée

TABLEAU III

Echantillon 15.

θ	σ/σ_s									
	H = 4 000	8 000	15 000	30 000	60 000		70 000	90 000	120 000	166 700 A/m
					~	=				
0	0,013	0,043	0,086	0,157	0,260	0,266	0,286	0,334	0,389	0,465
0,190	0,012	0,043	0,084	0,152	0,250	0,254	0,274	0,315	0,370	0,439
0,321	0,012	0,039	0,079	0,142	0,234		0,255			
0,489	0,011	0,037	0,076	0,138	0,227	0,221	0,250	0,290	0,330	0,399
0,596	0,010	0,035	0,072	0,132	0,217		0,246			
0,696	0,006	0,033	0,071	0,132	0,219	0,228	0,241	0,282	0,330	0,386
0,739	0,009	0,033	0,070	0,128	0,211		0,232			
0,899	0,009	0,034	0,070	0,129	0,216	0,222	0,236	0,278	0,326	0,375
0,972	0,006	0,030	0,064	0,119	0,200	0,208	0,219	0,257	0,305	0,354
0,918	0,008	0,031	0,065	0,122	0,203		0,224			
0,853	0,008	0,032	0,067	0,125	0,210	0,210	0,231	0,278	0,318	0,373
0,831	0,007	0,031	0,067	0,124	0,207		0,227			
0,812	0,008	0,033	0,069	0,125	0,210	0,210	0,231	0,273	0,315	0,372
0,750	0,007	0,032	0,069	0,127	0,213		0,233			
0,710	0,011	0,038	0,077	0,140	0,231	0,234	0,253	0,282	0,338	0,399

Il s'est trouvé que pour tous les échantillons et tous les champs étudiés le rapport entre σ/σ_s et θ est linéaire. Les paramètres de ces droites ont été

$= b + a\theta$, cette méthode fournit donc des valeurs pour a et b.

Le quotient $-\frac{a}{b}$ est la diminution relative de

l'aimantation quand la surface occupée passe de 0 à 1. Nous avons vérifié en même temps si la diminution de l'aimantation avec l'augmentation de θ était significative. C'était en effet le cas pour tous les

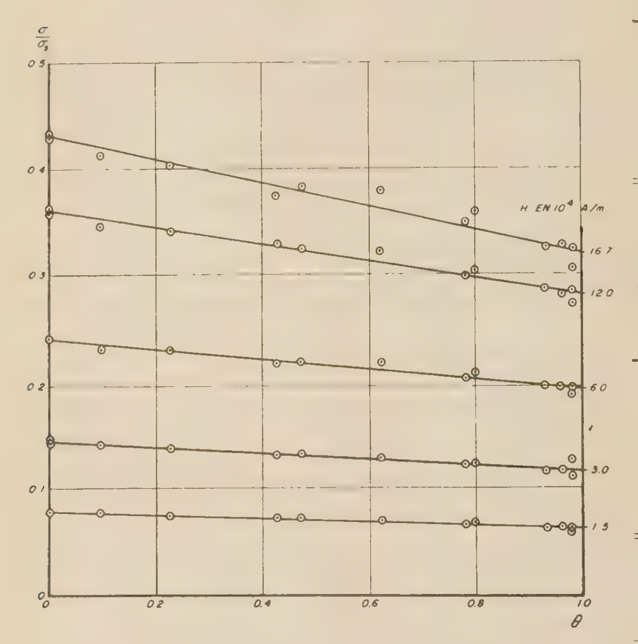


Fig. 2. — Influence de l'adsorption de l'hydrogène sur le nickel finement dispersé; diminution de l'aimantation à des champs magnétiques constants.

θ : Fraction de surface occupée.
σ_s : Aimantation à saturation.
H : Champ magnétique.

échantillons examinés. La double déviation standard a été indiquée dans les tableaux par $2\left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right)_*$.

Les quotients $-\frac{a}{b}$ trouvés ont apparu être des fonctions des champs auxquels les aimantations avaient été déterminées. Cependant à des champs de 30 000 A/m et plus ces quotients se trouvaient varier peu avec le champ. Étant donné l'impossibilité de déterminer expérimentalement l'état de saturation complète, nous avons pris la moyenne des valeurs de $-\frac{a}{b}$ à des champs $\geqslant$ 30 000 A/m comme mesure de la diminution relative de l'aimantation à saturation $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_s}$ (voir tableaux IV, V et VI).

A titre d'exemple de l'équivalence des mesures faites en courant alternatif et en courant continu les résultats obtenus avec l'échantillon nº 15 pour un champ de 60 000 A/m ont été donnés dans le tableau III.

TABLEAU IV

Echantillon 10.

H(A/m)	*a*	*b*	$2\left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right)_*$	— a/b
8 000	— 0,016	0,028	0,004	0,58
15 000	— 0,031	0,068	0,007	0,45
30 000	— 0,045	0,132	0,007	0,34
60 000	— 0,079	0,241	0,014	0,33
120 000	— 0,13	0,39	0,03	0,34
166 700	— 0,17	0,49	0,03	0,35

TABLEAU V

Echantillon 11.

H(A/m)	*a*	*b*	$2\left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right)_*$	— a/b
4 000	— 0,003	0,011	0,003	0,27
8 000	— 0,011	0,039	0,002	0,27
15 000	— 0,017	0,079	0,003	0,21
30 000	— 0,027	0,143	0,007	0,19
60 000	— 0,047	0,238	0,007	0,20
120 000	— 0,078	0,358	0,010	0,22
166 700	— 0,11	0,43	0,02	0,25

TABLEAU VI

Echantillon 15.

H(A/m)	a	b	$2\left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right)_*$	— a/b
4 000	— 0,006	0,013	0,002	0,45
8 000	— 0,014	0,044	0,003	0,32
15 000	— 0,022	0,087	0,004	0,26
30 000	— 0,030	0,152	0,008	0,20
60 000	— 0,060	0,262	0,014	0,23
70 000	— 0,062	0,281	0,012	0,22
90 000	— 0,068	0,330	0,011	0,21
120 000	— 0,077	0,384	0,016	0,20
166 700	— 0,103	0,460	0,014	0,22

b) **Résultats pour l'oxygène.**

Il est connu que les adsorptions d'oxygène sur un métal comme le nickel doivent être effectuées avec quelque précaution. C'est que la chaleur d'adsorption est bien grande et si cette chaleur donne lieu à un chauffage excessif de l'échantillon l'adsorption peut localement devenir une oxydation spontanée du nickel.

Aussi, dans nos expériences, nous avons admis l'oxygène selon une méthode mise à point par SCHUIT et de BOER [9], c'est-à-dire à la température de l'azote liquide. Après l'adsorption l'échantillon a été chauffé lentement jusqu'à la température ordinaire, après quoi les effets magnétiques ont été mesurés. Quelques résultats provisoires ont été donnés sur les figures 3

TABLEAU VII

Echantillon 15.

$cm^3 O_2$ (à un échantillon, contenant environ 140 mg de Ni)	σ/σ_s							
	H = 8 000	15 000	30 000	60 000	70 000	90 000	120 000	166 700 A/m
0	0,052	0,104	0,174	0,274	0,302	0,340	0,398	0,471
2,50	0,047	0,094	0,160	0,249	0,276	0,308	0,359	0,430
5,00	0,043	0,088	0,151	0,236	0,261	0,289	0,346	0,404
6,21	0,041	0,083	0,143	0,222	0,245	0,270	0,321	0,378
7,41	0,038	0,079	0,137	0,211	0,233	0,259	0,299	0,349
10,01	0,033	0,074	0,125	0,192	0,211	0,233	0,266	0,306
13,65	0,028	0,065	0,105	0,158	0,173	0,188	0,208	0,235
14,37	0,026	0,062	0,106	0,158	0,174	0,179	0,206	0,227

et 4 et les tableaux VII et VIII. Il paraît que l'adsorption de l'oxygène donne lieu à une diminution considérable de l'aimantation. Ce résultat est contraire à ce qu'ont trouvé SELWOOD et coll. ([7, 12]).

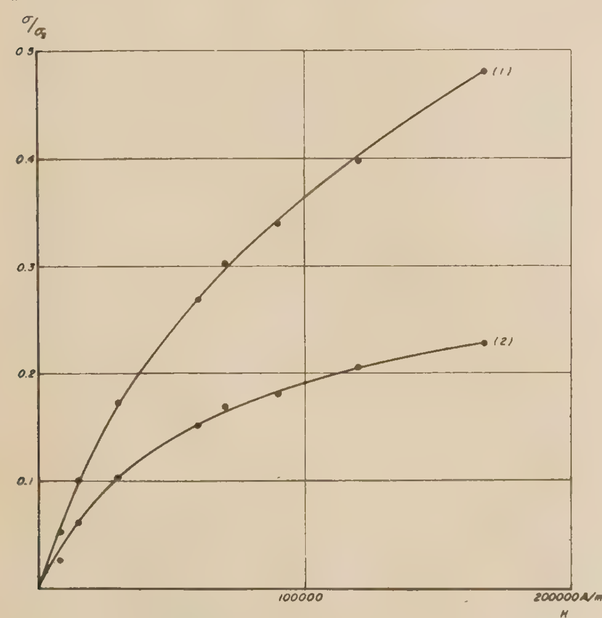


Fig. 3. — Influence de l'adsorption d'oxygène sur l'aimantation du nickel; courbes d'aimantation avant (1) et après l'adsorption de 14,37 cm^3 d'oxygène (2).

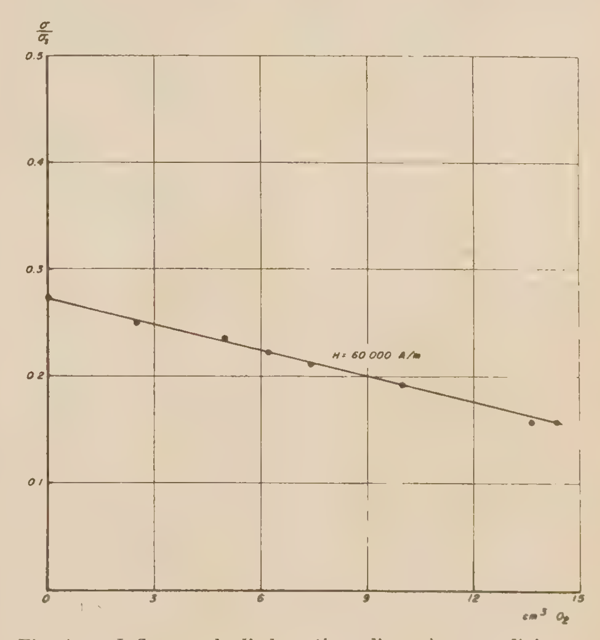


Fig. 4. — Influence de l'adsorption d'oxygène sur l'aimantation du nickel; diminution de l'aimantation à 60.000 A/m. L'échantillon contient environ 140 mg de nickel.

Afin d'éliminer cette différence nous avons fait une série d'expériences tout en admettant l'oxygène selon la technique appliquée par SELWOOD, c'est-à-dire en faisant passer sur l'échantillon un courant de He contenant 0,2 % volume d'oxygène. L'hélium est alors considéré comme un gaz inerte. Le déplacement de l'oxygène est limité par la vitesse de la diffusion en He, de sorte que l'adsorption ne se fait pas trop vite.

TABLEAU VIII

Echantillon 15.

H(A/m)	a	b	$2\left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right)_*$	$-a/b$ (à 14,37 cm^3 d'oxygène)
8 000	— 0,025	0,052	0,0016	0,49
15 000	— 0,039	0,101	0,0021	0,39
30 000	— 0,070	0,173	0,0043	0,40
60 000	— 0,117	0,269	0,0057	0,44
70 000	— 0,132	0,302	0,010	0,44
90 000	— 0,159	0,340	0,014	0,47
120 000	— 0,196	0,402	0,019	0,49
166 700	— 0,256	0,483	0,024	0,53

L'échantillon avait été purifié selon la méthode décrite ci-dessus (chauffage à 400° C sous vide). SELWOOD, par contre, traitait ses échantillons réduits par un courant de He et les y laissait ensuite se refroidir jusqu'à la température ordinaire.

Dans nos expériences le courant de He + 0,2 % volume O_2, aussi bien à la température ordinaire qu'à — 190° C, causait une diminution appréciable de l'aimantation (comme toujours mesurée à la température ordinaire). Nous n'avons donc pas réussi à reproduire les résultats de SELWOOD.

L'exposition de nickel partiellement recouvert d'hydrogène au courant d'hélium + 0,2 % volume d'oxygène à la température normale et à 400° C entraînait également une diminution de l'aimantation. Tout accroissement éventuel de l'aimentation par suite de désorption d'hydrogène est donc largement compensé par l'adsorption de l'oxygène.

c) Résultats avec C_2H_4 et C_2H_2.

L'effet magnétique de l'adsorption de C_2H_4 et de C_2H_2 a été mesuré sur l'échantillon n° 15. La figure 5

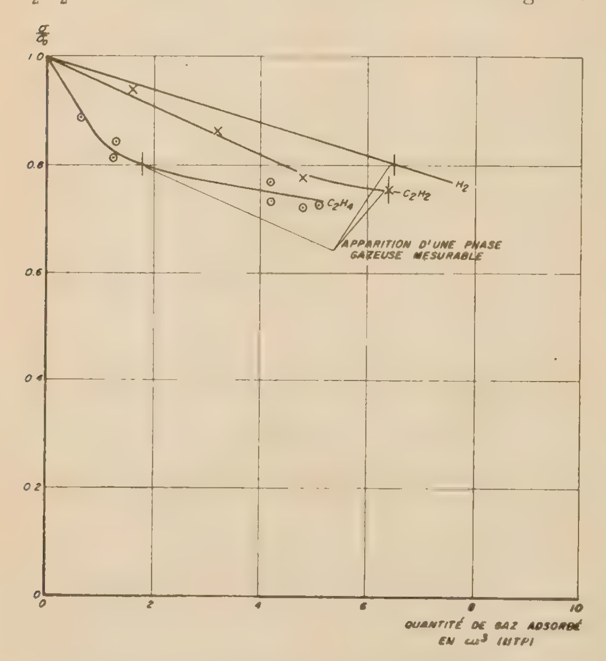


Fig. 5.— Diminution de l'aimantation de nickel avec adsorption d'hydrogène, d'éthylène et d'acétylène.

σ_0 : Aimantation avant adsorption
L'échantillon contient environ 140 mg de nickel.

montre les résultats comparés à ceux obtenus avec l'hydrogène. Les quantités totales de gaz adsorbé ont été corrigées en tenant compte de celles adsorbées par le gel de silice, phénomène qui ne se présente pas avec l'hydrogène. Les résultats des mesures avec le C_2H_4 et le C_2H_2 sont représentés sur la figure 5 par des points; ceux faits avec l'hydrogène étant indiqués par une ligne qui a été empruntée au tableau III.

Il se trouve que les quantités de C_2H_2 et C_2H_4 adsorbées au moment où il reste après l'adsorption une pression de gaz mesurable, sont plus faibles que dans le cas d'hydrogène. Ces quantités ont été indiquées sur la figure.

d) Résultats avec l'azote.

Après les mesures publiées par SELWOOD ([12]) nous donnons ici quelques résultats de nos mesures. La réduction a été faite à 500° C, la purification sous vide à 400° C.

L'exposition de l'échantillon sous un courant d'azote à 1 atm n'a produit aucun changement de l'aimantation ni à 400° C ni à la température normale. Le passage d'un courant d'azote, à la température normale, sur un échantillon recouvert d'hydrogène n'a également produit aucun changement de l'aimantation. Cependant, en faisant cette expérience à 400° C nous avons constaté un changement de l'aimantation (mesurée à la température normale avant et après le passage de l'azote). L'aimantation se trouvait augmentée jusqu'à atteindre la valeur qu'on aurait trouvée avec un échantillon nettoyé selon notre méthode usuelle. Nos résultats correspondent qualitativement à ceux de SELWOOD si l'on admet que cet auteur a effectué ses essais d'adsorption sur des échantillons qui n'avaient pas d'abord été libérés rigoureusement d'hydrogène.

4. DISCUSSION

a) Signe de l'effet magnétique.

La théorie des métaux nous apprend comment il faut se figurer la structure des électrons dans le nickel métallique; au lieu d'un nombre d'atomes de nickel avec des niveaux d'énergie distincts et chacun 8 électrons *d* et 2 électrons *s*, nous trouvons un seul système ayant une bande relativement étroite d'électrons *d* et une bande large d'électrons *s*. Ces bandes se recouvrent partiellement, de sorte que par atome de nickel il y a 9,4 électrons *d* et 0,6 électrons *s*. On admet alors que la position des niveaux des électrons *d* est telle qu'il y a le maximum possible de spins parallèles. Cela signifie qu'à côté des 0,6 trous dans la bande *d* il y a 0,6 spins solitaires par atome de Ni. Ces spins sont considérés comme responsables du comportement magnétique. La contribution d'un

atome de nickel à l'aimantation est donc de 0,6 μ_B(μ_B = magnéton de BOHR).

En ce qui concerne l'influence de l'hydrogène adsorbé sur le comportement magnétique du nickel il y a deux interprétations [voir DOWDEN (3), SELWOOD et coll. (12)].

Selon la première interprétation l'hydrogène est adsorbé comme ion (positif ou négatif). L'électron libéré lors de l'ionisation trouve une place dans la bande *d*, ou bien l'électron requis à l'ionisation est retiré de la bande *d*. Dans le premier cas le nombre de trous dans la bande *d* devrait donc diminuer, dans le second cas il augmenterait. C'est-à-dire dans le premier cas l'aimantation diminuerait, dans le second cas elle s'accroîtrait. Il a été trouvé expérimentalement que l'aimantation décroît. Or, selon cette interprétation l'hydrogène devrait être adsorbé comme proton.

Selon la seconde interprétation l'hydrogène adsorbé est lié de covalence au métal. Ce processus peut être décrit comme suit : l'interaction de résonance entre le niveau *s* de l'hydrogène et un niveau *d* du métal engendre une orbitale liante et une orbitale anti-liante. Dans ce processus trois électrons doivent trouver une place : l'électron de l'hydrogène et deux électrons *d* du nickel. De ces trois électrons deux trouvent une place dans l'orbitale liante, le troisième n'arrivant pas dans l'orbitale anti-liante mais dans un niveau *d* libre à position plus favorable, c'est-à-dire juste au-dessus du niveau FERMI. De cette façon le nombre de trous dans la bande *d* se trouve diminué de un, ce qui explique la diminution observée de l'aimantation.

Les expériences mentionnées jusqu'ici ne permettent donc pas de décision en ce qui concerne la façon dont l'hydrogène est lié au nickel : comme proton ou par covalence. Cependant on dispose à ce sujet de plusieurs indications. D'abord les données sur la polarisation de la bande Ni-H qui découlent des variations du potentiel d'extraction pour l'émission d'électrons par suite d'adsorption de gaz [voir J. C. P. MIGNOLET (6) et W.M.H. SACHTLER et G. J. H. DORGELO (8)]. La liaison Ni-H se trouve être polarisée de telle sorte que H est négatif. Les résultats de ces auteurs excluent la possibilité qu'il s'agisse d'une liaison par protons et confirment la liaison covalente.

En second lieu les expériences concernant les effets magnétiques par suite de l'adsorption d'oxygène. Vu la grande électronégativité de l'oxygène on peut se limiter à la liaison comme ion négatif d'oxygène ou à la liaison covalente. Dans le premier cas des électrons seraient extraits du métal donc éventuellement de la bande *d*, ce qui donnerait lieu à une augmentation de l'aimantation [SELWOOD (12)]. Dans le second la situation ressemble beaucoup à celle se présentant avec l'hydrogène. Seulement, dans la situation normale de liaison de l'oxygène deux électrons 2*p* figurent comme électrons de liaison. On pourrait donc s'attendre à une diminution de l'aimantation deux fois plus grande qu'avec l'hydrogène. Nos expériences indiquent en effet une diminution appréciable de l'aimantation du nickel par suite de l'adsorption d'oxygène. Dans ce cas aussi les expériences tendent à indiquer qu'il s'agit d'une liaison covalente de l'oxygène avec le métal.

b) Valeur de l'effet magnétique avec l'hydrogène.

Comme des données exactes ont été obtenues sur l'effet magnétique de l'adsorption de l'hydrogène ces résultats peuvent être comparés à ceux qu'on pourrait attendre à la base d'un simple calcul. Cette comparaison a été faite dans le tableau IX qui représente :

TABLEAU IX

Echantillon	Adsorption d'hydrogène		Moment magnétique par atome de nickel en μ_B		
	en cm^3/g nickel	en atomes H par atome Ni	avant l'adsorption	après l'adsorption	
				expérimental	calculé
10	54,8	0,33	0,6	0,40	0,27
11	48,8	0,30	0,6	0,47	0,30
15	50,6	0,31	0,6	0,47	0,29

1. la fraction $\frac{n}{N}$ indiquant le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbé par atome de nickel (calculé pour une occupation totale). Cette valeur a été déterminée directement à partir de mesures d'adsorption comme le nombre de cm^3 de H_2 dans les conditions normales par gramme de nickel (N représente le nombre d'atomes Ni d'une particule, *n* le nombre d'atomes Ni à la surface de cette particule).

2. le moment magnétique par atome de nickel avant l'adsorption; la valeur en a été mise à 0,6 μ_B.

3. le moment magnétique par atome de nickel

après l'adsorption; cette valeur a été déterminée expérimentalement. On a mesuré la diminution relative de l'aimantation (α). Le moment magnétique est donc exprimé par $(1 - \alpha)\ 0{,}6\ \mu_B$.

4. la valeur du moment magnétique par atome de nickel après l'adsorption; cette valeur a été estimée au moyen d'un calcul. On a admis que pour chaque atome d'hydrogène un seul électron contribue à la bande *d*, donc pour chaque particule de Ni, *n* électrons. Le nombre de trous dans la bande *d* est alors $0{,}6\,N - n$. Par atome de Ni : $\frac{0{,}6\,N - n}{N} = 0{,}6 - \frac{n}{N}$.

Moment magnétique : $\left(0{,}6 - \frac{n}{N}\right)\mu_B$.

L'effet observé expérimentalement se trouve être plus faible que la valeur calculée. Cependant, la correspondance entre ces deux valeurs doit être considérée comme très satisfaisante étant donné le caractère approximatif de nos calculs, pour lesquels le système métallique entier a été considéré comme le partenaire de liaison de l'atome d'hydrogène et où l'on n'a pas tenu compte des différences entre les propriétés électroniques entre les atomes de nickel à la surface et ceux à l'intérieur de la particule.

c) Effet magnétique d'autres gaz.

Les effets magnétiques de l'adsorption de C_2H_4 et de C_2H_2 au nickel ont le même signe et le même ordre de grandeur que ceux de l'adsorption d'hydrogène. Cela s'accorde bien avec les correspondances qualitatives connues dans le comportement adsorptif de ces gaz sur les métaux. Des conclusions ultérieures ne pourront être tirées qu'après une analyse poussée de la composition des radicaux formés lors de cette adsorption.

Selon nos mesures l'azote ne montre aucun effet magnétique sur une surface bien nettoyée. Ceci est probablement attribuable au fait que l'azote n'est pas adsorbé dans les circonstances dans lesquelles il a été examiné. Si l'on fait passer l'azote sur une surface partiellement couverte d'hydrogène on peut en fait constater des effets magnétiques. Cependant ces effets sont alors une conséquence directe de la désorption de l'hydrogène.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à exprimer leur reconnaissance à la direction du Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam qui a bien voulu leur permettre la publication des résultats de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) O. Beeck. — *Discussions Faraday Soc.*, nº 8, 1950, 118.
(2) O. Beeck. — *Advances in Catalysis*, vol. II, 1950, 151.
(3) D. A. Dowden, *J. Chem. Soc.*, 1950, 242.
(4) J. J. B. van Eijk van Voorthuijsen et P. Franzen, — *Rec. trav. chim.*, 1951, **70**, 793.
(5) W. Heukelom, J. J. Broeder et L. L. van Reijen. — *J. chim. phys.*, 1954, **51**, 474.
(6) J. C. P. Mignolet. — *Rec. trav. chim.*, 1955, **74**, 685.
(7) J. A. Sabatka et P. W. Selwood. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 5799.
(8) W. M. H. Sachtler et G. J. H. Dorgelo. — Contribution à cette réunion.
(9) G. C. A. Schuit et N. H. de Boer. — *Rec. trav. chim.*, 1951, **70**, 1067.
(10) G. C. A. Schuit et N. H. de Boer. — *Rec. trav. chim.*, 1953, **72**, 909.
(11) P. W. Selwood. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2281.
(12) P. W. Selwood, S. Adler et T. R. Phillips. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1462.
(13) B. M. W. Trapnell. — *Quart. Rev. London*. 1954, **8**. 404.

DISCUSSION GENERALE

R. Suhrmann — *Au sujet de la communication de M. Mignolet.* D'après des expériences que nous avons faites l'année dernière nous avons également observé que le travail d'extraction électronique d'un film peut varier autrement que celui d'une feuille métallique à la suite de l'adsorption des molécules. Dans le cas de l'hydrogène sur une feuille de platine, je crois que l'ancienne hypothèse (atomes H et molécules H_2 sur la surface) est juste. Avec l'hypothèse des atomes H^- et molécules H_2^+ on ne peut pas comprendre pourquoi, après un bombardement électronique, la sensibilité photoélectrique augmente d'abord et diminue ensuite. Comme je le dis au sujet de la conférence du Dr Sachtler, l'interaction entre l'hydrogène et les métaux qui absorbent ce gaz est probablement très complexe, parce que l'hydrogène peut se décomposer non seulement en atomes mais encore en protons et électrons. Le degré de la dissociation dépend évidemment de l'état électrique et structural de la surface.

R. Suhrmann — *Au sujet de la communication de MM. Sachtler et Dorgelo.* Le Dr Sachtler se trompe en croyant que la surface de nos films de nickel était contaminée. En employant la méthode photoélectrique avec les systèmes nickel-xénon, nickel-azote, nickel-hydrogène, nous avons obtenu la même modification du potentiel d'extraction électronique que Mignolet; mais cependant la résistance de tels films de nickel *diminue* par adsorption *d'hydrogène*. L'année passée nous avons trouvé que l'interaction entre l'hydrogène et le nickel est plus complexe que le Dr Sachtler le suppose. Le gaz se décompose en protons et électrons et le degré de la dissociation dépend de l'état ordonné ou désordonné du film. Le potentiel d'extraction électronique est donc également une fonction de l'état ordonné du film; avec un film de nickel désordonné le potentiel est inférieur de 0,45 volt à celui d'un film ordonné.

W. Sachtler. — Pour vérifier si le vieillissement ou une contamination sont responsables du renversement du signe du potentiel de surface, deux sortes d'expériences ont été faites : 1) Nous avons déposé un film de métal sous conditions pures et fait vieillir ce film pendant 66 h sous vide extrême à la température ambiante. Une addition d'hydrogène a révélé un effet tout à fait normal, c'est-à-dire que la conductivité a diminué spontanément. 2) D'autre part des expériences dues à Azuma ont révélé qu'une contamination systématique a pour effet de renverser le signe du potentiel de surface de l'hydrogène (voir Azuma, *Shokubai* 1951, **10**, 1). Il faut donc conclure qu'une contamination cause un renversement du signe, alors qu'un vieillissement laisse le signe inchangé.

La même conclusion est atteinte quand on se base sur la régle Φ-ψ. L'électronégativité ψ de l'hydrogène est égale à 7, tandis que les potentiels d'extraction des diverses faces du nickel selon les mesures d'Assadulline et Shuyspe sont toutes inférieures à cette valeur; par conséquent un vieillissement ne peut pas causer un renversement du signe de Φ-ψ.

G. Schay — Je crois que l'adsorption moléculaire de H_2 sur le platine est corroborée par les expériences de Frumkin, qui a fait passer un courant d'hydrogène atomique (provenant d'une décharge) auprès de la cathode de platine et trouvé la surtension électrolytique sensiblement diminuée. C'est une preuve qu'il n'y a pas assez d'atomes H sur la surface du platine.

J. Mignolet. — L'apparition de potentiels de surface positifs est un effet très général [1]. Il a été retrouvé sur tous les films physiques étudiés dans le laboratoire du Professeur L. D'Or — au total une cinquantaine environ, compte tenu des films sur des surfaces partiellement couvertes. Par exemple un élément aussi électronégatif que O_2 forme, lui aussi, des films moléculaires positifs — HgO_2 et $(WO)O_2$, par exemple. La réalité de l'effet ne faisait pratiquement aucun doute, mais elle a été établie [2] de façon indiscutable dans le cas des films WXe et HgXe par l'emploi de deux méthodes différentes, faisant usage de surfaces de référence absolument différentes.

En ce qui concerne la signification de l'effet, l'interprétation du Professeur Suhrmann marque, me semble-t-il, un pas en arrière par rapport à celle que j'ai donnée [1] il y a trois ans environ. Comme je l'ai signalé, l'effet rentre tout naturellement dans le cadre général des interactions entre donneurs et accepteurs et le signe positif se justifie facilement. Par contre, l'interprétation de Suhrmann paraît un peu *ad hoc.* Elle prête d'ailleurs le flanc à différentes critiques. Si le potentiel de surface est lié à l'existence de lacunes, il doit être nul pour un film sur une surface parfaite et doit dépendre fortement du mode de préparation du métal. En fait, expérimentalement, on trouve une assez bonne reproductibilité des potentiels de surface. Par ailleurs, comme les lacunes ne peuvent occuper qu'une faible fraction des surfaces utilisées, on est conduit, pour rendre compte de potentiels de surface de l'ordre du volt, à des polarisations beaucoup trop fortes.

E. Bauer rappelle un travail assez ancien de Colombani montrant les difficultés du problème : la structure amorphe ou réticulaire, le système cristallin (cubique à face centrée ou hexagonal) des films de nickel obtenus par incorporation dans le vide dépendent de conditions expérimentales. Il en est de même des propriétés magnétiques.

W. Sachtler. — En effet, il est très important de connaître la structure cristallographique de ces films avant qu'on puisse interpréter les données du potentiel de surface. C'est pourquoi nous avons étudié ce problème avec beaucoup de soin avant de commencer les études que je viens de décrire. Les résultats de ces recherches sur la structure et la texture des films sont publiés au *Journal de Chimie Physique*, 1954, **51**, 491.

J. Mignolet. — Les résultats obtenus dans l'étude du film PtH m'ont tout naturellement conduit à rechercher une relation éventuelle entre le potentiel de surface et l'électroaffinité ou l'électronégativité des constituants. Cette étude a fait l'objet d'un article soumis au *Bull. Soc. Chim. Belg.* à un moment (23 mai) où j'ignorais encore que MM. Sachtler

(1) J.C.P. Mignolet. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1298.
(2) J.C.P. Mignolet. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1955, **74**, 685.

et DORGELO étaient sur la même voie. Comme mes méthodes et mes conclusions sont assez différentes des leurs, il n'est peut-être pas inutile que je revienne ici sur cette question.

Soient P_1 le potentiel de surface d'un film complet;
M_a le moment électrique correspondant;
X_a l'électroaffinité de l'adsorbat;
x_a l'électronégativité de l'adsorbat;
Φ_0 le travail d'extraction électronique de la surface nue

$$x = \Phi_0 - x_a; \quad \Delta x = \Phi_0/3{,}15 - x_a.$$

Pour mettre en évidence une relation éventuelle de proportionnalité j'ai calculé les rapports $M_1/\Delta x$ et $P_1/\Delta x$ pour un certain nombre de films. J'ai ainsi trouvé que le rapport $P_1/\Delta x$ est relativement constant dans le cas des films les mieux étudiés. Ceci ressort directement de l'examen du tableau projeté, extrait de l'article mentionné ci-dessus.

Je propose la relation suivante :

$$P_1 = 0{,}92 \quad (\Phi_0/3{,}15 - x_a) = 0{,}29 \quad (\Phi_0 - 3{,}15 \quad x_a).$$

Pour la discussion de la validité, de la signification et des possibilités d'application, je renvoie à l'article détaillé.

Suivant les idées courantes, le potentiel de surface est déterminé par le moment électrique et la densité superficielle des dipôles élémentaires. C'est donc très logiquement que SACHTLER et DORGELO recherchent une proportionnalité entre M et ΔX, encore qu'on puisse différer d'avis sur certains points. Pour ma part, je pense que la primauté de M est fort douteuse et que c'est plutôt P qui joue le rôle fondamental. Je me suis donc placé à un point de vue plus empirique et, en fait, c'est entre P_1 et Xx que la meilleure proportionnalité est apparue.

Une divergence de point de vue se manifeste également dans le choix des valeurs expérimentales et dans le degré de précision demandé. Pour ma part, je n'hésite pas à exclure comme erronées la majorité des valeurs de potentiel de surface figurant dans le tableau de SACHTLER et DORGELO. En contrepartie, je serais tenté de demander une certaine précision (de l'ordre de 10 %, par exemple) à une relation éventuelle. Ma relation est-elle capable de fournir cette précision; faut-il tenir compte d'autres facteurs? Ce n'est que par des déterminations précises qu'il sera possible de répondre à ces questions.

G. Schwab. — Après cette discussion entre les spécialistes des potentiels superficiels, il me paraît bon d'attirer l'attention sur le fait que la conception de l'hydrogène adsorbé à l'état négatif ne nous aide point à éclaircir les données de la catalyse hétérogène. Nous observons toujours qu'une hydrogénation ou déshydrogénation a une énergie d'activation basse quand le catalyseur contient des états libres d'électrons, soit comme des trous dans la couche *d*, soit des niveaux libres dans la bande de conductivité, soit des défauts électroniques dans le réseau. Pour mentionner un exemple tout récent je signale que l'hydrogénation de l'éthylène se fait sur le germanium du type *p* avec une énergie d'activation plus basse que sur le germanium *n*. On ne peut expliquer ces faits incontestables qu'en admettant que dans la catalyse l'hydrogène est un donneur d'électrons. Or, pour concilier ce résultat à ceux de MM. SACHTLER et MIGNOLET, la seule voie est de dire que l'état qu'on produit en adsorbant de l'hydrogène sur un film mince n'est pas le même que l'état de transition dans le complexe critique de la catalyse.

W. Sachtler. — A notre avis, le point essentiel en ce qui concerne la catalyse hétérogène sur les métaux est que la liaison chimisorptive est essentiellement du type covalent, tandis que la polarité est un effet secondaire. Cela permet de comprendre le fait que l'activité des métaux de transition dépend du nombre de trous dans la bande *d*. Car le nombre de trous est toujours égal au nombre d'électrons de spin non compensé et ce sont des électrons incompensés qui sont nécessaires pour la formation d'une liaison covalente à la surface.

I. Epelboin. — *Au sujet de la communication de J. J. Broeder.* La détermination de la vraie valeur de l'aimantation à saturation est souvent aléatoire si l'on n'opère pas à des champs magnétiques suffisamment élevés. Aussi, la mesure des variations du moment magnétique des poudres fines est très difficile tant qu'on n'a pas la certitude d'être débarrassé du facteur « structure » qui joue un rôle prépondérant dans tout le domaine de la courbe technique d'aimantation.

Les méthodes magnétiques offrent cependant des grandes possibilités; un exemple de la relation entre le champ coercitif et la granulométrie des catalyseurs a été donné à la 4e réunion annuelle de notre Société par L. WEIL et il est superflu de rappeler ici l'efficacité des méthodes thermodynamiques pour l'étude de l'oxydation des métaux et de l'intérêt de l'emploi des diagrammes de BITTER pour l'étude de la nucléation. Malheureusement, les chimistes connaissent encore peu les méthodes de mesures dans les champs alternatifs très faibles (domaine de Lord RAYLEIGH) qui présentent l'avantage d'avoir un paramètre supplémentaire : la fréquence du champ alternatif. Nous avons appliqué ces méthodes à l'étude de l'oxydation sélective des ferronickels (*thèse* MARAIS, 1955). Il est probable que des mesures, avec des méthodes décrites en détail par B. PISTOULET (*thèse* 1952), sont susceptibles d'être appliquées à l'étude des poudres de nickel utilisées en catalyse.

L. D'Or. — *Au sujet de la communication de MM. Sachtler et Dorgelo.* N'est-il pas possible de faire une évaluation des poids respectifs des différentes formes *a*), *b*) et *c*)?

W. Sachtler. — En décrivant la liaison pour une résonance des trois formes *a*) M-X *b*) M^+X^- *c*) M^-X^+, on obtient pour la première approximation de la fonction propre (Eigenfunktion) de cette liaison : $\varphi = a\varphi_a + b\varphi_b + c\varphi_c$ où les φ_a, φ_b, φ_c sont les fonctions propres des trois formes mésomères et les trois coefficients normalisés *a*, *b*, et *c* donnent les poids auxquels M. D'Or se réfère. Pour calculer ces trois inconnue *a*, *b*, *c* il faut avoir trois équations, c'est-à-dire qu'il est nécessaire de combiner plusieurs méthodes expérimentales; par exemple on peut combiner les mesures du moment dépolarisé μ et les mesures de changement de l'aimantation à saturation σ. En ce cas on obtient :

1) $\mu = c^2\mu_c - b^2\mu_b$
2) $\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 [b^2 - a^2 - c^2]$
3) $a^2 + b^2 + c^2 = 1$

Ce qui montre qu'en principe la détermination des trois poids apparaît possible. En ce moment nous croyons cependant que les méthodes ne permettent pas encore une évaluation si rigoureuse; c'est pourquoi nous tenons à nous limiter aux considérations qualitatives menant au résultat : $a \gg b > c$.

A. Laforgue. — La chimie quantique suggère deux remarques.

1° *On peut définir l'électronégativité des gaz rares.* — Le plus simple est de la rattacher à la charge nucléaire effective (cf. A. LAFORGUE *Cah. Phys.* 64 p. 11 formules 180, 181). On pouvait aussi appliquer la définition de WISWESSER. La relation trouvée par M. MIGNOLET peut donc être essayée sur ces éléments. En ramenant aux unités de PAULING on prendrait :

$$x_{Xe} = x_I + 0{,}2; \quad x_{Kr} = x_{Br} + 0{,}25; \quad x_{Ar} = x_{Cl} + 0{,}33$$
$$x_{Ne} = x_F + 0{,}5; \quad x_{He} = x_H + 1.$$

2° Bien que la liaison chimisorptive soit un problème de

mécanique ondulatoire encore peu étudié (intermédiaire entre celui du solide et celui de la molécule) on peut s'appuyer raisonnablement sur ce qu'on sait du calcul des grandeurs moléculaires. L'expression du moment polaire utilisée par M. Mignolet ne pourrait-elle être remplacée par une autre plus élaborée (cf. par exemple A. Laforgue, *Cah. Phys.* 42, p. 42)?

G. Schay. — Je voudrais faire un bref exposé sur une méthode simple envisagée et développée tout récemment avec l'aide de mes collaborateurs à l'Institut de Recherches Chimiques de l'Académie Hongroise, dans le but de mesurer la constante de vitesse et l'énergie d'activation de la chimisorption lente. La méthode est essentiellement celle de la chromatographie frontale, mais l'indication est obtenue par l'observation en fonction du temps du volume de gaz quittant la colonne d'adsorbant et sa comparaison avec le volume qui entre. Nous mesurons ces volumes par une méthode mentionnée par H. Guérin : le courant de gaz passe par un tube gradué, tout en poussant devant lui une membrane de solution de savon.

Nous avons complété de cette façon l'étude de l'adsorption de l'azote sur du charbon actif. C'est une adsorption très faible (environ 3 ml/g à pression atmosphérique et 20° C); néanmoins on a pu déterminer des isothermes avec une grande précision. Pour obtenir un point d'isotherme on laisse passer d'abord un gaz indifférent (en ce cas H_2) par la colonne, puis, à un instant donné, ce courant de gaz est remplacé par un gaz qui contient de l'azote à une concentration connue. En conséquence de l'adsorption — qui en ce cas est de nature purement physique, donc très rapide — un front se développe dans la colonne et s'avance à une vitesse constante. Durant cette progression du front ce n'est que l'hydrogène en excès qui quitte la colonne; le débit gazeux à la sortie est donc plus petit qu'à l'entrée. Quand le front d'adsorption émerge de la colonne, c'est-à-dire quand tout l'adsorbant s'est mis en équilibre avec le mélange, les deux courants s'égalisent.

La différence des deux volumes ($V_{in} - V_{ex,a} = V_{ads}$), après la traversée de l'adsorbant, donne immédiatement le volume d'azote adsorbé. En faisant varier la concentration de N_2, nous avons déterminé ses isothermes d'adsorption à 20, 40 et 60° C et déduit de ces isothermes une chaleur d'adsorption de 3 000 cal.

Après chaque mesure d'un point d'adsorption, nous avons déterminé la courbe $V_{ex,d}$ de l'élution par un courant de H_2 pur. La désorption étant un processus associé essentiellement à une énergie d'activation — et lent par conséquent —, on n'observe pas un front défini de la désorption, c'est-à-dire que la courbe $V_{ex,d}$ n'a pas de portion initiale linéaire. La différence $V_{ex,d} - V_{in} = V_{des}$ peut être représentée par une expression en $[1 - \exp(-kt)]$; elle a donc le caractère d'une réaction du premier ordre, k étant la constante de vitesse. De sa variation avec la température, on peut déduire l'énergie d'activation et on retrouve exactement les 3 000 cal de la chaleur d'adsorption.

Il est évident que si l'adsorption est aussi un processus lent mettant en jeu un processus d'activation, la courbe V_{ads} aura le même caractère exponentiel, et on pourra déterminer par la même méthode la constante de vitesse et l'énergie d'activation. Des expériences de cette sorte sont en cours. En complétant la méthode par l'analyse du gaz quittant la colonne, on peut étudier de la même manière des réactions catalytiques.

L'EMISSION D'ELECTRONS PAR LES SURFACES MÉTALLIQUES A LA SUITE D'UN TRAITEMENT MÉCANIQUE

par H. RAETHER

(Institut für angewandte Physik. Université de Hambourg)

(Manuscrit reçu le 8-3-1956)

SOMMAIRE

Une surface métallique traitée mécaniquement présente une émission d'électrons qui est fonction du temps. L'étude détaillée à l'aide d'un dispositif multiplicateur pour détecter les électrons montre qu'il existe au moins deux possibilités pour produire une émission d'électrons : (I) La perturbation du réseau ; (II) la réaction de la surface nue avec l'oxygène.

Le phénomène de l'émission électronique sous l'influence d'un chauffage ou d'un champ électrique assez élevé est bien connu. Il se présente toutefois des difficultés lorsque l'on veut expliquer l'émission d'électrons provenant de surfaces métalliques froides sous l'influence de champs électriques relativement faibles ($\sim 5.10^4$ V/cm), mais on aperçoit une possibilité de la comprendre à l'aide d'idées bien familières (*).

On connaît de plus, différents traitements spéciaux d'une surface conduisant à une émission d'électrons dont le processus élémentaire n'est pas encore connu. Un exemple est le traitement mécanique d'une surface métallique au papier émeri qui produit une émission décroissant plus ou moins vite avec le temps (éxo-électrons de Kramer). Nous allons parler de ce phénomène dans les lignes suivantes :

Pour expliquer cette observation il y a deux possibilités :

1. — Le cristal est déformé par le traitement mécanique et les atomes des couches superficielles sont déplacés. Supposons que des électrons puissent quitter la surface ; si les atomes modifient leur place sur la surface, on comprend que l'intensité de l'émission décroisse avec le temps, à mesure qu'après la perturbation des couches superficielles les atomes retournent dans un état d'énergie potentielle minimum.

2. — Le traitement mécanique produit une surface partiellement nue dont la réaction avec le gaz conduit à l'émission des électrons.

(*) Kerner. K. *Z. Angewandte Phys.* 8 (1956) 1.

I. Émission produite par une déformation mécanique du cristal.

Pour étudier l'émission d'électrons sous l'influence d'une déformation mécanique, des monocristaux de zinc — pas encore déformés — (longueur 20 mm, diamètre 3 mm) sont tractionnés dans la direction de leurs axes [0001]. Un dispositif multiplicateur (13 dynodes de Cu-Be) qui se trouve dans un vide de $\sim 2.10^{-5}$ Torr, enregistre les électrons sortant de la surface. Nous avons observé que chaque fois qu'on allonge le cristal de 1 % de sa longueur, une émission d'électrons est observée dont l'intensité décroit plus ou moins vite (voir la fig. 1) *. L'émission diminue à mesure que le cristal se durcit. Nous supposons que les électrons proviennent de la perturbation du réseau produite par le glissement des plans réticulaires. Si le glissement a réduit les tensions produites par l'allongement du cristal, l'émission cesse. Il est compréhensible que l'intensité de l'émission varie d'un cristal à l'autre et que la vitesse d'affaiblissement de l'intensité ne soit pas toujours la même, parce que les différents monocristaux de zinc ne sont jamais identiques quant à leurs défauts.

On pourrait supposer que l'émission observée a d'autres causes : par exemple que la couche d'oxyde qui couvre la surface est déchirée par l'allongement et que l'oxygène qui se trouve dans le vide réagit avec le zinc, causant l'émission des électrons. Nous montrerons plus loin qu'une surface de zinc déjà déformée n'émet pas d'électrons si elle est grattée avec une brosse de fils d'acier. Cela prouve que la réaction de la surface nue du zinc avec le « vide » sous $\sim 2.10^{-5}$ torr n'est pas responsable de l'émission des électrons. Si l'on augmente alors la pression de l'oxygène, l'émission du zinc brossé croît sensiblement, mais celle due à un simple allongement des monocristaux ne change pas. Il en résulte que c'est

(*) Lhoff, *Z. Physik.* 145, (1956) 504.

la déformation plastique ou la perturbation du réseau qui produit ici l'émission des électrons.

II. Émission produite par une réaction avec l'oxygène.

On connaît déjà plusieurs expériences où l'on observe une émission d'électrons d'une surface à cause d'une réaction avec un gaz chimiquement actif. HABER et JUST ont montré que l'alliage liquide NaK en présence de phosgène ($COCl_2$) émet des électrons (*).

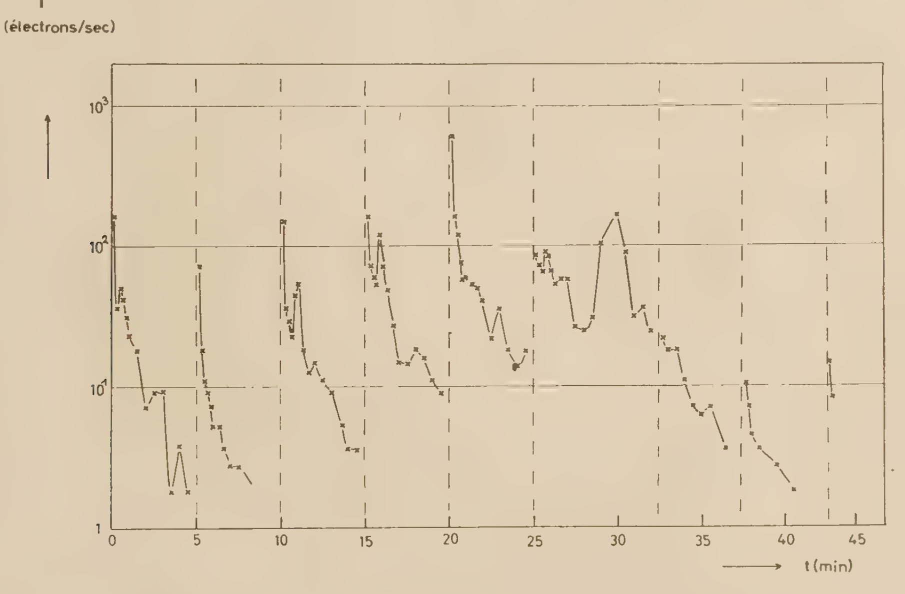


Fig. 1. — Émission d'électrons en fonction du temps à la suite de l'allongement d'un monocristal de zinc. On a tracé des lignes verticales pour lesquelles le cristal est allongé chaque fois de 1 % de sa longueur.

Comme il a été indiqué plus haut, une surface métallique frottée au papier émeri produit des électrons. Pour reconnaître ce phénomène, nous avons répété cette expérience dans des conditions différentes. Nous avons remplacé les compteurs remplis avec du gaz à haute pression (100-760 torr) (compteur à pointe ou compteur de GEIGER-MÜLLER) par un multiplicateur qui ne fonctionne que dans le vide (2.10^{-5} torr). La surface était frottée dans le vide par un mécanisme spécial et tournée sous l'entrée du multiplicateur. Les électrons sont enregistrés après une amplification suffisante.

Les résultats sont les suivants (*) :

a) Les métaux étudiés donnaient tous une intensité bien mesurable qui diminuait avec le temps (fig. 2). Les substances Au, Cu, Fe, par exemple donnaient des intensités presque comparables de sorte qu'on soupçonne que les grans d'émeri, collés à la surface métallique, sont la vraie cause de l'émission. Cette hypothèse est vérifiée en frottant le papier émeri lui-même avec du papier émeri (fig. 2) : l'intensité présente le même temps de relaxation. Ainsi les expériences antérieures faites au papier émeri perdent leur valeur pour la discussion du phénomène.

b) C'est pourquoi nous avons remplacé le papier émeri par une brosse faite de fils d'acier; la surface est ainsi grattée et déformée. Les expériences avec Fe, Ni, Zn, Cu, Au, Ag, Pt donnaient une émission à peine mesurable.

Si l'on répète par contre le même traitement avec le métaux Na, Ca, Al, etc... on mesure une intensité d'émission s'abaissant avec le temps de façon caractéristique pour chaque métal (fig. 3 et 4). Le loi de chute est $I = C.\ t^{-x}$, où C est l'intensité à $t = 1$ sec

(*) HABER et JUST. *Ann. Physik*, 1909, **30**, 411. Une émission d'électrons produite par une réaction de la surface avec un gaz actif (Cl_2, I_2, etc.) RICHARDSON et ses collaborateurs *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **150**, 495.

STRANSKI et collaborateurs. *Z. Elektrochemie*, 1952, **56**, 409. Geiger Zs. f. Phys. 1955, **140**, 608.

SEIDEL et ROUBINEK CZECH., *J. Phys.*, 1953, **3**, 309 (réaction avec O_2).

(*) LOHFF et RAETHER. — *Naturwiss*, 1955, **42**, 66; *Zs. f. Phys.*, 1955, **310**, 142.

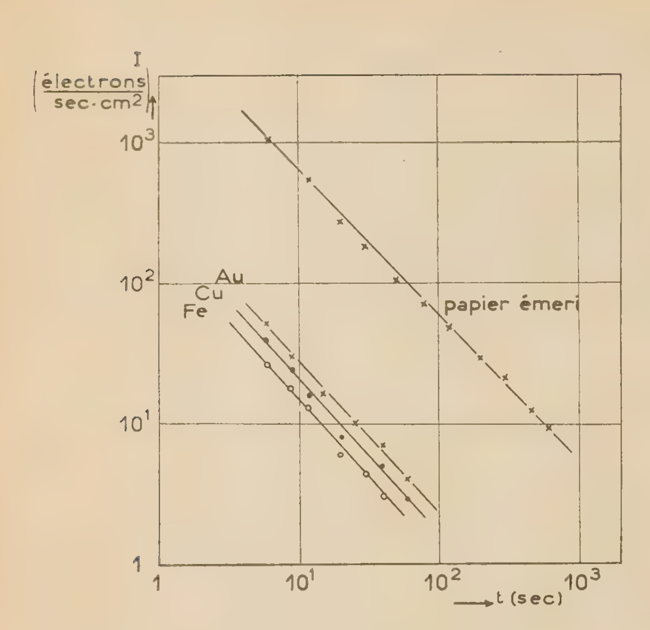


Fig. 2. — Émission d'électrons de différentes surfaces frottées avec du papier émeri.

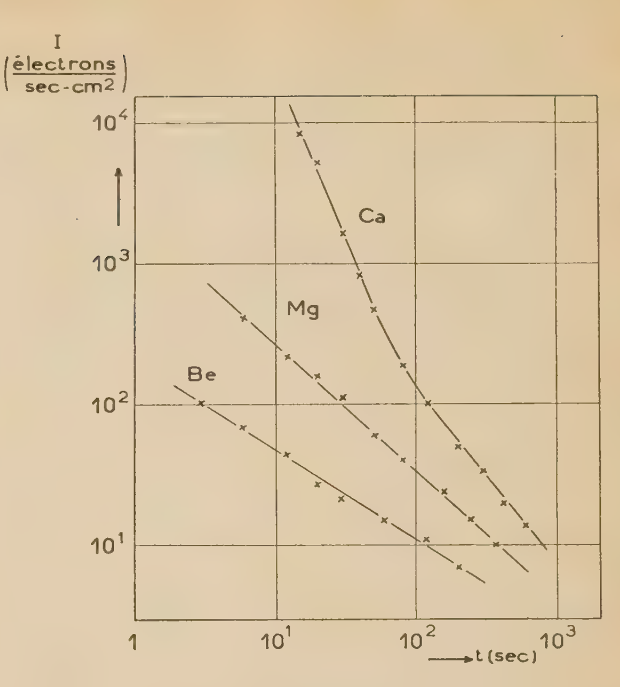


Fig. 4. — Émission de différents métaux frottés avec une brosse d'acier.

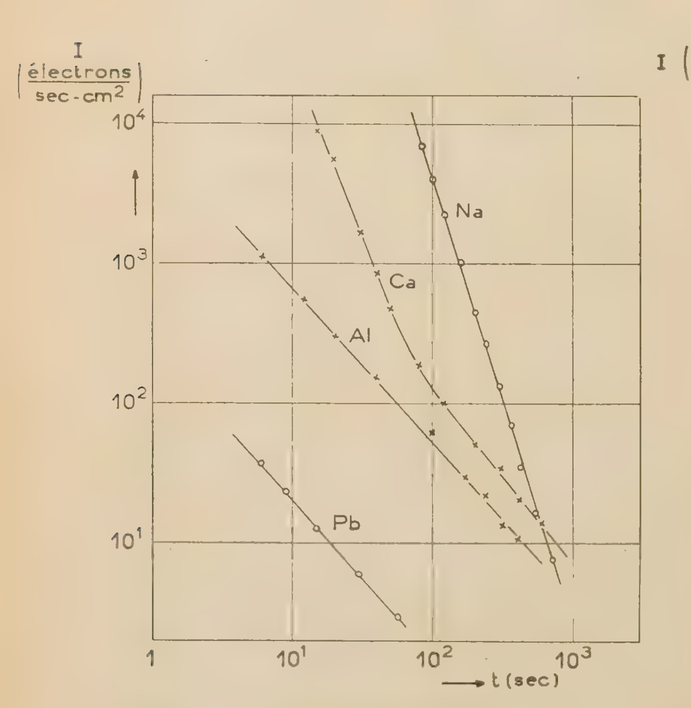


Fig. 3. — Émission de différents métaux frottés avec une brosse d'acier.

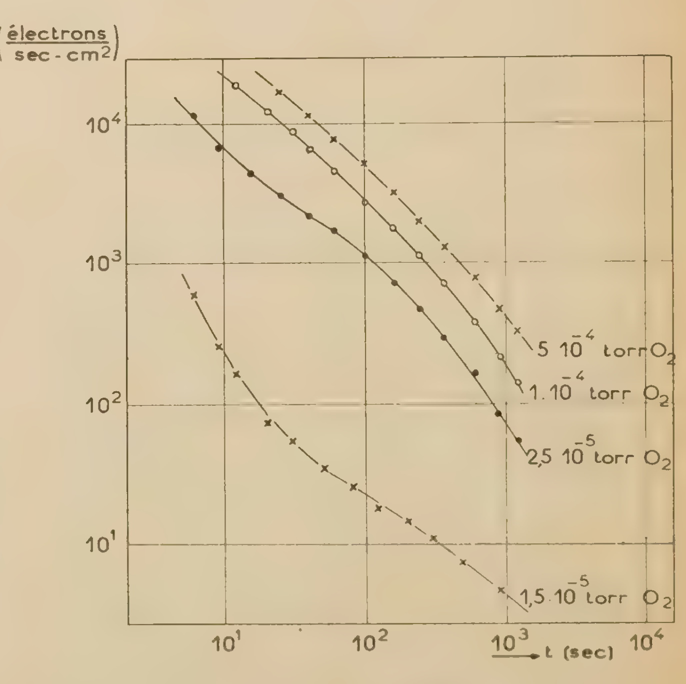


Fig. 5. — Émission d'une surface d'aluminium frottée avec une brosse en fonction de la pression de l'oxygène. Température : 100° C.

et x un coefficient caractéristique (voir tableau I). Cette loi devient valable après plusieurs secondes.

métal	Na	Ca	Al	Mg	Pb	In	Be
C	6.10^9	1.10^7	8.10^3	$2,5.10^3$	$2,5.10^2$	$2,5.10^2$	$2,5.10^2$
x	3,1	2,5	1,1	0,9	1,1	1,1	0,7

Les métaux actifs, d'une affinité sensible à l'oxygène, présentent donc une émission importante; l'intensité est une mesure de cette affinité. On soupçonne que l'émission provient de la réaction de la surface avec le reste de l'oxygène qui se trouve dans le vide de 2.10^{-5} torr.

La preuve de cette hypothèse est donnée par les expériences suivantes : l'intensité d'émission électronique de Al frotté avec la brosse est multipliée par un facteur égal à 10 si la pression de l'oxygène passe de $1,5.10^{-5}$ à $2,5.10^{-5}$ torr. Cette dépendance de l'émission à l'égard de la pression est plus remarquable si la surface d'Al n'est plus à la température ambiante mais à une température plus élevée. La figure 5 montre cette dépendance à 100° C. Des expériences exécutées avec le zinc frotté à la brosse prouvent le même résultat : l'émission qui est négligeable à $2,5.10^{-5}$ torr est sensiblement renforcée si l'on augmente la pression de l'oxygène.

On en conclut que l'émission d'électrons provient d'une réaction de l'oxygène avec la surface d'où le traitement mécanique a enlevé les films protecteurs. Il semble que l'intensité est étroitement liée à la croissance de la couche d'oxyde.

DISCUSSION

M. Smialowski. — Je suis d'accord avec le Professeur Raether en ce qui concerne l'explication du phénomène d'émission des électrons par les surfaces métalliques. Nous avons pu observer une relation évidente entre la vitesse d'oxydation et l'intensité du rayonnement mesuré par un compteur Geiger-Muller. Mais la couche d'oxyde qui se forme rend le phénomène très compliqué. Nous avons utilisé une autre méthode dans nos essais, c'est la méthode des clichés photographiques (méthode de Russel). Lorsqu'on gratte la surface de l'aluminium par une brosse de fil d'acier, mouillée d'une solution de sel quelconque de mercure, on observe dans l'air humide une oxydation très rapide. Un cliché posé alors à une distance de quelques millimètres de la surface de l'aluminium amalgamé, dans l'obscurité complète, révèle après développement un noircissement intense. Une feuille mince de mica mise entre l'aluminium et le cliché, arrête le rayonnement presque entièrement, ce qui montre que, si ce sont des électrons, ce doivent être des électrons lents; une feuille de cellophane diminue seulement l'effet.

H. Raether. — En utilisant la méthode des clichés photographiques, il faut éviter une réaction de l'eau oxygénée sur la plaque, car cela provoquerait un noircissement.

G. M. Schwab. — Je voudrais demander si, dans les premières expériences, il s'agissait d'une déformation élastique ou plastique. Si elle est élastique ce sont les atomes retournant dans leurs positions initiales après le relâchement de la tension, qui fournissent les électrons. Si la déformation est plastique, il s'agit d'un glissement qui transporte des dislocations vers la surface; c'est alors l'énergie libre de ces dislocations qui remplit les niveaux superficiels avec des électrons.

H. Raether. — C'est la déformation plastique (glissement) qui est responsable de l'émission d'électrons et qui donne l'énergie pour libérer des électrons.

R. Suhrmann. — Peut-on mesurer par un contre-champ l'énergie des électrons émis, afin de déterminer si elle est égale à celle libérée par l'oxydation?

H. Raether. — Il est possible de mesurer la distribution de l'énergie des électrons et nous avons l'intention de le faire pour comparer l'énergie des électrons émis par différents métaux.

Mme Weill. — Est-ce que le Professeur Raether a été à même de comparer l'effet de la traction à celui de la compression? S'il s'agit de la mesure, ou de la représentation par la formation d'une couche d'oxyde, d'une distribution de dislocations, verrait-on un changement en inversant la contrainte?

Il semble que le Professeur Schmid ait exagéré la sensibilité de la méthode des exoélectrons pour la mesure des déformations élastiques ou plastiques.

H. Raether. — Nous n'avons fait que des expériences par traction. Dans ce cas la déformation est plastique. Une émission résultant d'une déformation élastique ne m'est pas connue.

P. Le Goff. — Le « vide » (limite de l'ordre de 10^{-6} mm Hg) que l'on obtient par pompage d'appareils en verre, est essentiellement composé *de vapeur d'eau*, provenant de la désorption des parois en verre, ainsi que d'un peu de CO et de CO_2. Les spectres de masse de « vides » montrent que le pic 32 venant de O_2 est toujours très faible.

Cette observation est valable, même avec l'utilisation de pièges à air liquide, car, en régime dynamique, il y a distillation permanente de vapeur d'eau sur le piège, à partir de la surface de la paroi, qui est relativement beaucoup plus grande que la surface refroidie. Il conviendrait donc de considérer l'interaction avec le métal de H_2O ou des radicaux adsorbés H et OH, plutôt que celle des molécules O_2.

H. Raether. — Si l'on ajoute, dans les expériences effectuées sur le zinc, de l'azote au lieu d'oxygène, on n'observe pas d'émission. Cela montre que l'oxygène est responsable de l'émission et non la vapeur d'eau. Des expériences faites dans un appareil en verre, débarrassé des couches d'eau par chauffage, donnent les mêmes résultats que ceux obtenus dans un appareil métallique.

L. D'Or. — Lorsqu'on étire une éprouvette ou un fil d'alliage de fer à l'intérieur d'un solénoïde, on observe l'apparition d'une force électromotrice dans ce dernier. Un rapprochement peut-il être établi entre les modifications des structures électroniques lors de l'étirement d'une part, ce phénomène et

les phénomènes d'émissions relatés par M. Raether d'autre part?

H. Raether. — Je ne vois pas de relation entre vos observations et le phénomène de l'émission d'électrons produit par un grattement avec une brosse métallique.

Mlle Falinski. — Il est certain que les phénomènes observés sont complexes et que plusieurs mécanismes physiques et chimiques peuvent intervenir à la fois ou successivement pour produire une émission électronique sur les surfaces solides, après déformation et (ou) par frottement.

Je partage plus particulièrement le point de vue de M. D'Or, et pense que l'émission d'électrons limitée dans le temps que l'on observe peut être liée à la production d'électricité de frottement dans la phase initiale de l'expérience, suivie d'une dissipation variable suivant les circonstances de l'isolement des solides électrisés. Il est connu que le frottement dissymétrique de deux éléments d'une même substance développe des charges électrostatiques. L'émeri frotté sur lui-même et donnant une émission importante d'électrons illustrerait ce cas. On conçoit aisément le transfert d'électrons d'un élément solide sur l'eau. Dans le cas du frottement de substances de matières différentes et des métaux en particulier, la différence de potentiel de contact aux interfaces solides suffit également au développement de cette électrisation. Il serait intéressant d'examiner éventuellement dans le cas de l'émeri les charges de signes opposés susceptibles de se former sur la partie frottante.

H. Raether. — La reproductibitlité des résultats, l'influence sur l'émission de l'affinité pour l'oxygène et surtout de la pression de l'oxygène ne sont pas compatibles avec une explication basée sur une production d'électricité de frottement.

X. Duval. — La méthode expérimentale utilisée par M. Raether laisse beaucoup d'incertitudes sur l'état de propreté de la surface. Je pense qu'il serait préférable de travailler avec des films métalliques fraîchement évaporés sous vide, suivant les méthodes mises au point par P. A. Anderson, pour mesurer les potentiels de Volta et les potentiels de sortie des métaux très réactifs.

H. Raether. — Je suis parfaitement d'accord avec votre constatation que notre appareil est imparfait, surtout du point de vue de l'état de surface. Mais il faut considérer qu'il s'agit d'une première construction pour essayer le multiplicateur comme indicateur d'électrons, au lieu d'un compteur Geiger-Muller. Les résultats ont montré l'influence du gaz et du traitement mécanique. Après avoir reconnu ces points, nous avons construit un appareil bien supérieur dans lequel on observe l'émission d'électrons par un fil métallique vaporisé sous vide, comme vous venez de le proposer. Ces expériences confirment les résultats décrits plus haut.

ETUDE DE L'ADSORPTION DE QUELQUES GAZ SUR LE CUIVRE

par F. BLOYAERT, L. D'OR et J. MIGNOLET

(Université de Liège)

(Manuscrit reçu le 16-3-1956*)*

Dans le cadre d'une étude d'ensemble sur l'adsorption des gaz à la surface des métaux, nous avons été amenés à mesurer les potentiels de surface de quelques films de gaz adsorbés sur du cuivre obtenu par évaporation dans le vide.

Mesure des potentiels de surface.

Deux techniques ont été employées, selon les modalités mises au point par l'un de nous : la méthode du condensateur vibrant [1] que nous désignerons dans le texte par M. C V et la méthode de la diode ou méthode thermo-électronique [2] qui sera désignée par M. T. E.

Préparation de la surface de cuivre.

Le métal à étudier a été déposé à la surface intérieure d'un tube de pyrex par évaporation d'un filament de cuivre (fil de 0,3 mm de diamètre, à 99,98 % de cuivre).

Comme la tension de vapeur du cuivre ne devient convenable pour le but à atteindre que dans le voisinage de la température de fusion, il est nécessaire de porter le filament de cuivre à une température très voisine de cette dernière, ce qui nécessite une adaptation constante de l'intensité du courant de chauffage pour éviter la rupture par fusion.

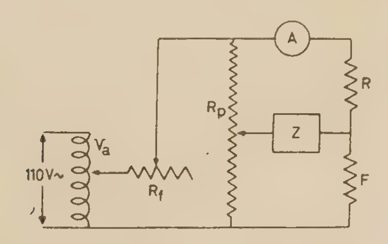


Fig. 1. — Circuit pour le contrôle de l'évaporation.

F : filament;
R : résistance bobinée;
R_p : potentiomètre bobiné;
A : ampèremètre;
Z : indicateur de zéro comportant un amplificateur;
V_a : variateur d'alimentation;
R_f : rhéostat pour réglage fin;
R_p et Z font partie d'un ohmmètre.

Le montage électrique utilisé à cette fin est schématisé sur la figure 1.

On choisit la résistance R approximativement égale à la résistance du filament porté à la température convenable pour l'évaporation.

Le pont constitué par F, R et R_p permet de maintenir constante la résistance de F et ainsi de faire en sorte que sa température, fixée initialement par un choix adéquat de l'intensité du courant de chauffage n'augmente pas pendant le temps nécessaire à l'évaporation.

Le dégazage du filament demande un soin particulier. L'expérience a montré qu'il nécessite un chauffage d'une durée d'au moins 30 minutes à la température de l'évaporation.

Quant aux précautions prises pour le dégazage de toutes les parties de l'appareil, ce sont celles habituellement adoptées pour ce genre d'expériences et décrites par l'un de nous [3]. L'appareil ne comporte ni joint rodé, ni robinet.

Deux genres d'expériences ont été effectuées :

a) Étude de l'adsorption de quelques gaz à 196° C, sur du cuivre déposé à la même température.

b) Étude de l'adsorption de gaz à + 20° C, sur du cuivre déposé à — 196° C.

Résultats.

Ils sont résumés dans le tableau ci-après.

a) *Expériences faites à* — 196° C.

Les résultats obtenus à — 196° C sont les meilleurs : le film de cuivre obtenu et maintenu à cette température est en effet poreux et présente une trés grande surface effective; de telle sorte que les effets de contamination par les traces de gaz résiduels sont pratiquement nuls et que le dépôt de cuivre reste semblable à lui-même pendant un temps très long.

TABLEAU I

Gaz adsorbé	Potentiels de surface de films de gaz adsorbés sur une surface de cuivre (*).							
	— 196° C				+ 20° C			
	M.C.V.		M.T.E.		M.C.V.		M.T.E.	
	*m*V	Stabilité (**)	*m*V	Stabilité (*)	*m*V	Stabilité	*m*V	Stabilité (*)
Xe	+ 674	Stable P Instable T						
N_2	450	Instable P						
C_2H_4	+ 1 228	Stable P						
C_2H_6	+ 688	Stable P						
CH_4	+ 140	Instable P						
CO	+ 278	Stable P			300			
O_2	— 676	Stable P Stable T					— 296	Stable P
H_2	0		— 325	Stable P	0		— 268	Instable P

(*) Le potentiel de surface est pris positivement quand la présence du film réduit le travail d'extraction électronique.
(**) Légende : stable P : stable eu égard à l'action de la pression (film résistant au pompage);
stable T : stable eu égard à l'action de la température (film résistant à un réchauffement).

Méthode du condensateur vibrant.

1) *Adsorption du xénon.*

Comme pour tous les métaux étudiés jusqu'ici, le xénon donne sur le cuivre un potentiel de surface positif. La mesure de ce potentiel montre que le film formé ne s'élimine pratiquement pas par pompage à — 196° C, mais bien par un réchauffement de quelques degrés.

A pression croissante du gaz, le potentiel de surface mesuré croît, atteint un maximum vers 3 à 5.10^{-4} mm Hg, puis décroît légèrement :

$$\mathcal{V} = + 674 \text{ mV à } 5.10^{-4} \text{ mm Hg}$$
$$+ 664 \text{ mV à } 10^{-3} \text{ mm Hg}$$
$$+ 638 \text{ mV à } 2{,}8.10^{-3} \text{ mm Hg}$$
(pression de saturation de Xe à — 196° C)

Il est difficile, actuellement, d'attribuer une signification à cette observation.

2) *Adsorption de l'azote.*

L'azote donne un film positif qui disparaît lentement par pompage.

Le diagramme de la figure 2 donne l'allure du potentiel en fonction de la pression.

Vers 2.10^{-2} mm Hg, le potentiel de surface atteint + 400 mV et continue à croître.

Le film d'azote est immédiatement déplacé par le xénon.

3) *Adsorption d'hydrocarbures.*

L'éthylène et l'éthane forment des films positifs stables au pompage.

A la pression saturante, C_2H_4 donne + 1 228 mV et C_2H_6, + 688 mV.

Le méthane forme un film positif qui s'élimine par pompage; sous $p = 7.10^{-3}$ mm Hg, $\mathcal{V} = + 140$ mV.

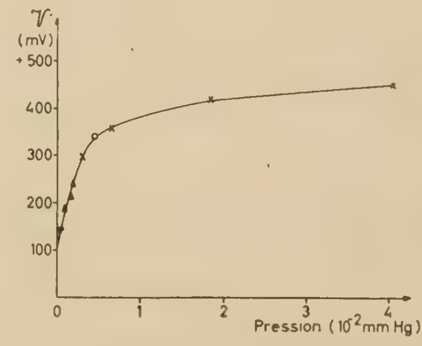


Fig. 2. — Adsorption de l'azote sur le cuivre à — 196° C. O, X, Δ : expériences 1, 3 et 5 respectivement

4) *Adsorption du monoxyde de carbone.*

Il y a formation d'un film positif, qui résiste au pompage.

Une valeur moyenne de + 278 mV a été obtenue.

L'hydrogène n'a aucune action sur ce film.

5) *Adsorption de l'oxygène.*

Il y a formation d'un film négatif, stable au pompage, non déplaçable par l'hydrogène même par réchauffage à + 100° C.

Le film qui subsiste, après pompage jusqu'à une

pression de 10^{-6} mm Hg donne un potentiel de surface de — 676 mV.

Le xénon ne déplace pas ce film mais forme un second film positif qui amène le potentiel jusqu'à — 470 mV.

6) *Hydrogène moléculaire.*

Aucun effet de la présence d'hydrogène moléculaire n'a pu être observé sur la surface nue, pas plus que sur la surface couverte de CO ou de O_2.

Hydrogène atomique.

Nous avons tenté d'étudier l'interaction entre la surface de cuivre et l'hydrogène atomique produit par pyrolyse de l'hydrogène moléculaire au contact d'un filament de tungstène porté à l'incandescence.

La mesure du potentiel de surface par la méthode du condensateur vibrant s'est avérée impossible par suite d'effets parasites, parmi lesquels il faut sans doute compter des effets de réduction de la surface de l'électrode auxiliaire et des conducteurs de tungstène par l'hydrogène naissant.

C'est la raison pour laquelle il a fallu recourir à la méthode thermo-électronique.

Méthode thermo-électronique.

Celle-ci a fait apparaître la formation d'un film d'hydrogène non éliminable par pompage à — 196° C et donnant une valeur moyenne du potentiel de surface de — 325 mV.

Étant donné l'inertie de l'hydrogène moléculaire, ce fait ne peut s'expliquer que par l'intervention de l'hydrogène atomique produit dans le voisinage du filament émetteur d'électrons.

Comme dans le cas d'un film d'oxygène, le xénon s'adsorbe sur le métal recouvert d'hydrogène, donnant naissance à un second film positif qui amène à + 107 mV le potentiel résultant; ce second film résiste également au pompage.

b) *Expériences effectuées à + 20° C.*

Le dépôt de cuivre obtenu à + 20° C par évaporation est compact, de faible surface effective et partant sujet à contamination rapide. Il a donc fallu prendre des précautions toutes spéciales pour effectuer des mesures sur un pareil dépôt : notamment améliorer au maximum les conditions de vide et n'effectuer des mesures qu'après de multiples évaporations du filament de cuivre assurant un dégazage assez satisfaisant de celui-ci.

Moyennant ces précautions seulement, il a été possible d'obtenir à la température ordinaire une surface propre, restant semblable à elle-même un temps suffisant pour les mesures.

Méthode du condensateur vibrant.

1° *Adsorption du monoxyde de carbone.*

Le monoxyde de carbone donne lieu à 20° C à une adsorption activée, comme le montrent les chiffres suivants, relatifs à la variation du potentiel de surface et de la pression en fonction du temps, après une introduction de gaz :

Temps en minutes		$\mathcal{V}$	p en mm Hg.
Avant l'introduction de CO .		0	$< 10^{-6}$ mm Hg
Introduction de CO	0	0	
Temps après l'introduction . .	1	+ 100	2.10^{-3}
	2	+ 180	
	3	+ 230	
	4	+ 244	
	5	+ 264	
	6	+ 274	
	8	+ 288	
	10	+ 298	8.10^{-4}
Après 48 h.			5.10^{-4}

Hydrogène moléculaire.

Comme à — 196° C, l'hydrogène moléculaire ne produit aucun effet mesurable sur le cuivre à + 20° C.

Méthode thermoélectronique.

1° *Hydrogène.*

De la même manière qu'à basse température, l'hydrogène devient actif dans la diode dont le collecteur est constitué par le dépôt de cuivre : sous une pression d'hydrogène de 6.10^{-3} mm Hg, il apparaît un potentiel de — 268 mV.

Mais cette fois, le film d'hydrogène formé est instable et disparaît complètement sous l'effet du pompage.

2° *Oxygène.*

Il apparaît au contact de l'oxygène un film stable donnant un potentiel de surface de — 296 mV qui se maintient à des pressions inférieures à 10^{-6} mm Hg.

Si l'on ajoute de l'hydrogène après avoir poussé le vide aussi loin que possible, le potentiel devient moins négatif et se stabilise aux environs de — 270 mV. Sous l'action du vide, on retourne alors à un potentiel nul.

Manifestement, l'hydrogène atomique élimine l'oxygène adsorbé, en le transformant sans doute en eau, forme un film d'hydrogène analogue à celui obtenu directement sur la surface nue, film qui s'évanouit par pompage.

Soit dit en passant, ceci suggère une méthode simple pour l'obtention d'une surface nue de cuivre à partir d'une surface oxydée à l'air : réduction à chaud par H_2; pompage; réduction à 20° C à basse pression par l'hydrogène atomique, pompage prolongé.

Remarques au sujet des observations précédentes.

Les résultats préliminaires qui viennent d'être exposés demandent à être complétés par des mesures faites dans d'autres conditions de température et de pression notamment.

Ils fournissent néanmoins quelques indications que répondre à cette question. BEECK, SMITH et WHEELER ([4]) ont, les premiers, invoqué une chimisorption pour rendre compte de la valeur élevée de la chaleur d'adsorption de l'azote sur le nickel. Cependant on n'a encore proposé aucune image détaillée du mode de liaison.

Signalons que dans des expériences comparatives faites sur le nickel, le déplacement du film d'éthylène par l'oxyde de carbone à — 196° C est apparu nettement plus lent que le déplacement du film d'éthane dans les mêmes conditions; ce qui confirme la différence indiquée plus haut entre les deux films et conduit à rapprocher le film d'éthylène du film d'azote sous le rapport de l'interaction avec le métal.

L'adsorption du monoxyde de carbone présente un intérêt particulier.

Le tableau ci-après résume des données (*) obtenues, pour différents métaux, par la méthode du condensateur vibrant.

Cr	Fe	Ni
— 1 150 mV (— 196° C)	— 1 330 (20° C)	— 1 090 (20° C) — 1 200 à 1 350 (— 196° C)
	Cu	Zn
	+ 278 (— 196° C) + 300 (+ 20° C)	+ 76 (— 196° C)

nous voudrions souligner dés à présent en les comparant à des résultats antérieurs, notamment à des résultats relatifs au nickel.

La comparaison des potentiels de surface de film de van der WAALS sur le cuivre et le nickel fait apparaître certaines différences intéressantes.

	Xe	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	N_2
Cu	+ 664	+ 688	+ 1 228	—	+ 450
Ni	+ 850	+ 770	+ 830	+ 1 000	+ 210

Pour le xénon et l'éthane, $\mathcal{V}$ est plus grand dans le cas du nickel et ceci concorde bien avec la représentation d'une adsorption par transfert de charge. Ce dernier est d'autant plus important que le métal accepteur présente un travail d'extraction électronique plus grand. Par contre, dans le cas des molécules non saturées C_2H_4 et N_2, la différence se produit dans l'autre sens. Faut-il voir dans cette inversion l'indice d'une chimisorption ou s'agit-il d'un effet secondaire, d'ordre structural peut-être, lié à la présence des électrons π dans N_2 et dans C_2H_4? Il est difficile de

Ces quelques chiffres paraissent mettre en évidence l'existence de deux types essentiellement différents d'adsorption du monoxyde de carbone sur les surfaces métalliques.

Ils doivent être rapprochés des données obtenues par spectroscopie d'adsorption dans l'infrarouge par EISCHENS, PLISKIN et FRANCIS ([5]) et par WEBB et EISCHENS ([6]).

Fréquences observées.

Cu	*2 130 cm^{-1}*		1 840
Ni	2 040	1 910	*1 840*

Les fréquences soulignées correspondent dans chaque cas au processus le plus important.

La basse fréquence est attribuée à un groupe CO uni à deux atomes métalliques; on trouve notamment une fréquence du même ordre de grandeur dans $Fe(CO)_9$ et $Fe_3(CO)_{12}$ où l'on admet l'existence

(*) En voie de publication ailleurs.

de liaisons

$$\begin{matrix} Fe \\ Fe \end{matrix} \!\!> C = 0 ;$$

la fréquence élevée est attribuée au groupe CO uni à un seul atome de la surface métallique. La fréquence de 2 040 cm^{-1} se retrouve en effet dans le nickel-tétracarbonyle et semble effectivement correspondre au système linéaire Ni — C = 0.

Par contre, la fréquence de 2 130 cm^{-1} qui apparaît de manière prépondérante dans le cas du cuivre, est trés voisine de la fréquence caractéristique de la molécule CO tout à fait libre (2 168 cm^{-1}).

Cette indication, jointe à la différence de signe des potentiels de surface des films de CO sur le cuivre et sur le nickel, nous conduit à l'hypothèse que sur le cuivre, le CO serait adsorbé, en ordre principal du moins, de manière coordinative, par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, formant ainsi un film dont le signe positif serait dû en partie au moment permanent de la molécule, en partie à un échange électronique entre la molécule et le métal.

La liaison de CO avec le Ni, comme avec le Cr-le Mn et le Fe, se ferait comme, on l'admet, par l'intermédiaire du carbone; on aurait de manière prépondérante, la structure « pontée », deux atomes de métal mettant à la disposition de l'atome de carbone deux orbitales de liaison et fournissant les deux électrons nécessaires pour la formation d'une association à caractère covalent; ainsi s'expliquerait le caractère très négatif du film de CO sur ces métaux (*).

L'apparition, en ordre secondaire, de la fréquence 1 840 cm^{-1} dans le cas du film de CO sur le cuivre serait l'indice que le deuxième type d'adsorption est également représenté dans une mesure qui croît avec la pression du CO dans la phase gazeuse.

De nouvelles recherches sont évidemment nécessaires pour contrôler et éventuellement préciser ces vues.

Tandis que dans le cas de CO, les films que nous avons obtenus sur le cuivre — 196° C et à + 20° C paraissent être essentiellement de même nature, dans le cas de l'oxygène, les mesures à — 196° C et celles à + 20° C se rapportent sans doute à des systèmes bien différents : le potentiel de — 676 mV observé à — 196° C est dû selon toute apparence, à de l'oxygène chimisorbé sur du cuivre pur; celui de — 296 mV se rapporte soit à un film du même genre formé sur une solution d'oxygène dans le cuivre soit plus probablement, à une couche de Cu_2O surmontant une solution d'oxygène dans le cuivre ([7]). L'analyse des phénomènes qui se passent à + 20° C demande de nouvelles observations.

Les expériences rapportées plus haut au sujet de l'hydrogène montrent que l'hydrogène atomique peut se fixer sur le cuivre et former un film qualitativement comparable à ceux qu'il donne sur les métaux étudiés jusqu'ici : Ni, W, Pt, Cr, Fe, Ti et Hg.

La régle mise en évidence par l'un de nous ([8]) au sujet du signe du potentiel de surface de ces films se vérifie encore dans le cas du cuivre.

Mais contrairement à ce qui se passe dans le cas des métaux cités plus haut, à l'exception du Hg, l'énergie de la liaison Cu — H semble être si faible que la réaction superficielle: Cu métallique + H_2 → film Cu — H ne se produit pas à basse température tandis que dans le voisinage de la température ordinaire, le film de Cu — H formé à basse température n'est plus stable qu'en présence d'une atmosphère d'hydrogène, vraisemblablement même, seulement en présence d'hydrogène atomique.

***

Nous exprimons notre gratitude à l'Union Minière du Haut-Katanga pour l'appui accordé à nos travaux.

Nous remercions M. G. Quoilin pour l'aide technique précieuse qu'il nous a apportée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. C. P. Mignolet. — *Discussions Faraday Soc.*, 1950, **8**, 326.
(2) — — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1955, 74, 685 et 701.
(3) — — *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **8**, 105.
(4) O. Beeck, A. E. Smith et A. Wheeler. — *Proc. Roy. Soc.*, 1940, **A 177**, 62.
(5) R. P. Eischens, W. A. Pliskin et S. A. Francis. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1786.
(6) A. N. Webb et R. P. Eischens. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4710.
(7) Voir par exemple : J. A. Allen et J. W. Mitchell. — *Discussions Faraday Soc.*, 1950, **8**, 309.
(8) J. C. P. Mignolet. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1955, n° 64, 126.

(*) La fréquence de 1 910 cm^{-1} observée dans le cas du nickel pourrait correspondre soit à des molécules de CO couchées sur la surface, soit à des molécules où l'atome d'oxygène est en interaction avec deux atomes de carbone comme l'imaginent Webb et Eischens.

COMBINAISONS SUPERFICIELLES ET RÉACTIONS

par L. K. LÉPINE

(*Manuscrit reçu le* 29-5-1956.)

Les données, tant théoriques qu'expérimentales, que nous possédons actuellement sur les processus se passant à la surface des corps solides, et parmi eux des métaux, montrent que ces processus peuvent être classés en trois groupes principaux : adsorption moléculaire, réactions chimiques en volume (ordinairement hétérogènes) et réactions chimiques superficielles. Ces dernières occupent une place intermédiaire entre les deux premiers groupes, étant un passage naturel du premier groupe de processus au deuxième.

Les réactions superficielles ne mènent pas, comme l'adsorption moléculaire (souvent appelée « physique »), à la formation de nouvelles phases, mais, comme les réactions en volume, s'accompagnent de l'apparition d'une liaison chimique entre les atomes superficiels du corps solide et les atomes des molécules du milieu ambiant. La polarisation réciproque des molécules (atomes) n'a pas seulement pour effet une fixation temporaire précaire (adsorption) des molécules de gaz (ou du liquide) à la surface du corps solide, mais elle conduit à une répartition nouvelle plus marquée des électrons à la limite de séparation des phases, par quoi la liaison des atomes dans les molécules de gaz est perturbée; cependant, la liaison des atomes superficiels du corps solide avec tout le réseau restant se conserve sous une forme ou sous une autre. Autrement dit, les réactions superficielles mènent à la formation de combinaisons superficielles (combinaisons S) se distinguant des combinaisons en volume ordinaires en ce qu'elles ne peuvent être créées *in substancie*. Elles peuvent être regardées comme des radicaux fixés à telle ou telle place de la surface du cristal, cette grande « macromolécule complexe », suivant l'expression de Werner.

Dans le domaine de la théorie de l'adsorption des vapeurs et des gaz, on distingue depuis longtemps l'adsorption physique (moléculaire) de l'adsorption « chimique », au cours de laquelle se produit une saturation des valences libres (non saturées) existant sur la surface. Cependant, nous pouvons dès maintenant nous écarter de ce terme indéterminé comme du terme adsorption physique, car nous connaissons mieux la nature de l'action réciproque intermoléculaire et de la modification des propriétés de la surface d'un corps solide lors de l'apparition sur lui de combinaisons S.

Bien que ces dernières soient indéterminées tant du point de vue stoechiométrique que de celui de leur état de phase, il existe cependant beaucoup d'arguments permettant de parler de façon beaucoup plus déterminée du nombre différent des valences saturées d'un seul et même atome superficiel de cristal lors de l'interaction avec le milieu ambiant; les limites de ce nombre sont données dans un sens par le système périodique des éléments, autrement dit par les relations quanto-mécaniques entre les nombres d'électrons conditionnant les liaisons de valence des atomes dans les molécules, dans l'autre par la structure du réseau spatial même du cristal.

L'idée qu'un atome, se trouvant à la surface d'un solide et n'ayant pas encore perdu sa liaison avec d'autres atomes du réseau spatial, peut donner non pas une, mais plusieurs combinaisons superficielles avec les atomes d'un seul et même élément, fut émise pour la première fois par N. A. Chilov dans ses travaux sur l'adsorption sur le charbon (1).

Sur le charbon, par suite de sa structure paracristalline et de la forte anisotropie les liaisons entre les atomes dans le réseau spatial (graphite), il est particulièrement facile d'observer l'apparition d'atomes superficiels *avec de nombreuses valences non saturées*. Suivant Chilov le nombre de ces valences non saturées peut varier de 1 à 3 :

$$\equiv C \cdot\cdot; \qquad = C = = =; \qquad - C \equiv \equiv \equiv.$$

En développant cette idée et en l'étendant à d'autres corps solides élémentaires, en particulier les métaux (avec lesquels le charbon ou le graphite présentent de nombreux points communs), on peut parler de la possibilité d'apparition à la surface d'un nombre de valences non saturées qui, selon les conditions, peut généralement varier de 1 à $n - 1$, n étant la valence maximum de l'élément, c'est-à-dire le nombre maximum des électrons libérés ou capturés par l'atome superficiel du corps solide.

Cette interprétation du caractère des liaisons de valence dans les combinaisons superficielles mène inévitablement à la conclusion que, suivant le nombre

des liaisons par valences (nombre des électrons prenant part à la liaison), le caractère de la combinaison superficielle, ses propriétés, et par suite, aussi les propriétés de toute la surface peuvent être différents.

En ce qui concerne le charbon (carbone à l'état solide) Chilov avança la proposition que lors de son interaction, par exemple avec l'oxygène, suivant la pression du gaz et la température, il peut se former des oxydes superficiels de trois types, dont deux, avec une ou deux liaisons de valence, ont un caractère de base et le troisième, avec trois liaisons de valence, le caractère d'un anhydride.

A l'aide de cette hypothèse, on explique facilement le fait, constaté par de nombreux savants et généralement déjà connu, que les charbons activés sans cendres, suivant les conditions de l'expérience et leurs ancétédents (traitement thermique), absorbent, en présence de solutions aqueuses, soit seulement les acides, soit seulement les alcalis ([2]).

Cette hypothèse, indubitablement très fructueuse, peut être appliquée à d'autres corps solides, spécialement aux métaux. La présence de formes anhydrides d'oxydes superficiels peut, par exemple, expliquer la passivité de nombreux métaux dits précieux, leur insolubilité dans les acides ([3]) et aussi la passivation de la surface de nombreux métaux non précieux, par exemple du fer, par l'acide azotique ou traitement anodique. L'idée de différentes formes d'oxydes superficiels, sur les métaux commence à pénétrer graduellement aussi en électrochimie pour expliquer de nombreux cas intéressants de fortes modifications des potentiels d'électrodes des métaux.

On pourrait citer des travaux assez nombreux ([2]) touchant à l'étude de phénomènes où justement les oxydes superficiels, et non les pellicules de phases d'oxydes, jouent le rôle principal, comme par exemple, les modifications des travaux de sortie lors de l'émission thermoionique, des propriétés photoélectriques des métaux, des propriétés magnétiques des gaz adsorbés, enfin toutes les modifications qui sont habituellement considérées sous la terminologie de chimisorption.

La réaction même d'oxydation des corps simples solides ne peut être bien comprise sans l'idée que cette oxydation s'accomplit par degrés, avec affaiblissement graduel des liaisons dans la couche superficielle et production de formes intermédiaires ([4]), qui sont des combinaisons oxygénées superficielles d'éléments donnés à l'état solide, par exemple de ce même charbon, graphite ou diamant :

$$\equiv C \rightarrow \equiv C-O- \rightarrow =C=O \rightarrow C\overset{O}{/\!\!/}-O- \rightarrow CO_2.$$

L'idée des combinaisons superficielles est utilisée, à un moindre degré, lors de l'examen et de l'étude des processus d'interaction des corps élémentaires solides avec d'autres milieux gazeux que l'oxygène, par exemple l'hydrogène. Le rôle des hydrures superficiels ne doit pas être moins important que le rôle des oxydes S. Ils peuvent se former en présence de l'atmosphère ou par des réactions menant à un dégagement d'hydrogène. On peut penser que l'incapacité de nombreux métaux à dégager l'hydrogène de l'eau ou des acides est liée aussi à ce que les métaux donnent facilement des hydrures superficiels stables de caractère acide. Au point de vue de la chimie des combinaisons superficielles, les électrodes dites gazeuses d'hydrogène ou d'oxygène devaient être plus justement appelées électrodes d'hydrures ou d'oxydes (il est vrai que, dans l'électrochimie technique, il existe déjà des électrodes d'oxydes, mais elles sont d'une construction autre et comportent des oxydes de phases).

On peut de moins en moins douter qu'également une des plus importantes réactions chimiques, la réaction métal + eau (de façon générale élément + eau) s'accomplit, dans son premier stade, par formation intermédiaire de deux types de combinaisons superficielles : oxyde superficiel et hydrure superficiel. De leurs propriétés et de leur stabilité dépend la possibilité que la réaction progresse avec formation de combinaisons de phases ou au contraire s'arrête rapidement ([5]).

Pour le chimiste, la meilleure preuve de la présence de telle ou telle combinaison chimique dans un système donné est fournie par le caractère de l'interaction de la substance étudiée avec les autres substances. Par exemple, les particules de charbon, lors de la présence sur la surface d'oxydes de caractère basique ou acide agissant sur l'eau, se chargent positivement ou négativement [ce qui peut être facilement démontré par macro- ou micro-électrophorèse ([6])]. Les oxydes superficiels, en agissant sur l'eau, se transforment en hydrates superficiels des oxydes, à caractère de base ou d'acide.

L'hydratation de la surface est le second groupe important de réactions superficielles, où l'on puisse démontrer l'existence même des combinaisons S primaires. Ainsi, par exemple, la présence sur la surface du charbon d'oxydes superficiels de caractère anhydride modifie fortement, d'après les expériences de M. Doubinine, le caractère de l'absorption des vapeurs d'eau par le charbon ([7]). L'hydratation de la surface a pour conséquence nécessaire la possibilité d'un grand nombre d'autres types de réactions superficielles, et précisément des processus d'échange des groupes polaires ou ionogènes de la surface (par exemple des groupes OH), avec les ions de l'électrolyte. Dans de nombreux cas, les deux réactions superficielles, d'hydratation et d'échange, se produisent simultanément (par immersion du corps solide donné dans l'électrolyte) jusqu'à l'établissement d'un état déterminé d'équilibre.

Comme cet échange dépend tant de la concentration de l'électrolyte que de la compacité de recouvrement par des oxydes superficiels, cette dernière dépendant elle-même de la pression de l'oxygène dans la phase gazeuse, il doit exister une relation déterminée entre la grandeur de l'échange, la concentration de l'électrolyte, la pression partielle de l'oxygène et aussi le pH du milieu, puisque l'échange mène à une modification de cette dernière grandeur.

En appliquant à toutes les phases du processus superficiel la loi d'action de masse, il est facile d'établir la relation indiquée entre tous les paramètres déterminant l'état final d'équilibre [8]. Par exemple, dans le cas d'une réaction superficielle d'échange d'anions 1 — 1 entre l'électrolyte de valence et le charbon à oxyde superficiel de caractère basique, nous avons :

$$a_{an^-} = 2C^*_{max}\left(\frac{K^1 P_{O_2}^{1/2}}{1 + K_1 P_{O_2}^{1/2}}\right)\left(\frac{K_2 C_{an^-}}{C_{OH^-} + K_2 C_{an^-}}\right)$$

où a_{an^-} est la grandeur de l'échange en moles par unité de poids du charbon; C_{max}^* le nombre maximum, constant pour une grandeur donnée de la surface, des atomes superficiels de carbone capables de lier un atome d'oxygène; P_{O_2} la pression partielle de l'oxygène; C_{an^-} et C_{OH^-} les concentrations d'équilibre correspondantes des anions de l'électrolyte et des ions OH^-; K_1 et K_2 les constantes d'équilibre, dépendant de la température. Cette équation satisfait assez bien aux données de l'expérience et montre aussi les conditions dans lesquelles on peut régénérer la surface du corps solide (charbon) avec ses oxydes superficiels. Il me semble que l'obéissance à la loi d'action de masse est le critère le plus important pour la confirmation de toute conception de combinaisons superficielles et de réactions chimiques superficielles.

Arrêtons-nous maintenant sur une question : qu'est-ce qui contribue à la formation, à la surface des corps solides, de combinaisons superficielles d'un type ou d'un autre. A priori il est évident que la formation de ces combinaisons doit dépendre des relations entre l'énergie de liaison des atomes dissemblables entrant en interaction, de l'énergie réticulaire du corps solide et de l'énergie de la liaison des atomes dans les molécules du milieu ambiant (gaz); par exemple, dans le cas de ce même charbon, des relations entre les énergies de liaison :

$$C \equiv C; \quad O = O; \quad C = O \quad (\text{ou} \equiv C - O, \quad -C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle \diagdown}{\diagup\!\!\diagup}}\!\!-O-).$$

Si l'énergie qui se dégage lors de la combinaison d'atomes dissemblables est insuffisante pour une rupture complète des liaisons dans le réseau du corps solide, et si l'énergie communiquée de l'extérieur (par exemple par chauffage) est aussi insuffisante, c'est alors précisément cette circonstance qui doit contribuer à la formation de combinaisons superficielles.

Il résulte de là : 1° que le processus de leur formation doit, comme tout processus chimique, présenter le caractère d'un processus activé, et 2° qu'il doit exister des conditions dans lesquelles les réactions superficielles se transforment en réactions de volume.

La grandeur de l'énergie d'activation doit, évidemment, dépasser considérablement l'énergie d'activation de l'adsorption moléculaire; cependant elle doit être moindre que l'énergie d'activation des réactions hétérogènes ordinaires (c'est-à-dire en volume), car, dans ce dernier cas, il faut une dépense déterminée d'énergie pour la destruction de toutes les liaisons des atomes dans le cristal. L'énergie d'activation dépensée pour les réactions superficielles est conditionnée principalement par l'activation des molécules du milieu (rupture des liaisons entre les atomes de ces molécules) et seulement partiellement par la rupture des liaisons dans le cristal.

Cette conclusion provient du fait que les gaz adsorbés par les corps élémentaires se désorbent d'autant plus qu'a été plus basse la température à laquelle le gaz fut adsorbé. Cela constitue de son côté la preuve que les combinaisons superficielles ne recouvrent pas complètement toute la surface du corps solide, tout comme, dans les conditions ordinaires, le gaz adsorbé moléculairement ne recouvre pas non plus toute la surface.

Pour le charbon on peut aussi indiquer quelques données sur l'estimation quantitative des combinaisons superficielles formées, par exemple des oxydes dans une atmosphère d'air ou d'oxygène. Exprimons leur quantité en millimoles d'oxygène consommé pour leur formation (sur un gramme de charbon). D'après les mesures cinétiques à 20° C [9], nous avons 0,084 m-mol/g (le charbon fut préalablement évacué à 1 000° C), d'après l'augmentation des chaleurs différentielles d'adsorption 0,080 — 0,150 m-mol/g [10], d'après les mesures magnétiques 0,115 m-mol/g [11]. Suivant les données de Shah [12], le charbon de sucre, préalablement évacué à 1 100° C, adsorbe, à 0° C et sous 760 mm de mercure, 1,360 m-mol/g et ne restitue inversement que 1,19 m-mol/g. Par chauffage ultérieur jusqu'à 950° C, les 0,170 m-mol/g manquant se désorbent sous forme de $CO + CO_2$ + 0,090 m-mol/g complémentaires au compte de la combustion en volume du charbon. Selon les données de Frumkin, Burstein et Lévine [13], une adsorption de 0,008 — 0,06 m-mol/g d'oxygène amène une adsorption d'échange d'acide chlorhydrique comprise entre 0,021 et 0,090 m-mol/g.

En moyenne, le charbon activé absorbe à 0° C jusqu'à 2,0 m-mol/g d'oxygène pour une surface spécifique moyenne de 600 m², ce qui correspond seulement au recouvrement de 150 m² (en prenant 1,4 Å pour le rayon de la molécule d'oxygène). Un dixième, c'est-à-dire 15 m², se rapporte à l'oxygène lié dans l'oxyde superficiel, soit donc une quantité d'environ 0,2 m-mol/g (ou $2{,}42.10^{20}$ atomes), ce qui conditionne une adsorption maximum d'acide chlorhydrique égale à 0,325 m-mol/g [8] (ou $2{,}15.10^{20}$ molécules).

Aux plus hautes températures, il apparaît sur le charbon des oxydes superficiels de caractère acide [14, 15]. A 500° C, le charbon commence déjà à s'oxyder aussi en volume, nécessitant alors jusqu'à 8,0 m-mol/g d'oxygène, dont environ 2,0 m-mol/g se rapportent à un anhydride superficiel, c'est-à-dire qu'un quart est réparti sur une surface de 600 m² et occupe au total 150 m², ce qui conditionne une adsorption maximum de soude caustique (NaOH) d'environ 0,7 à 1,0 m-mol/g.

J'ai présenté ces données pour le charbon, car, de tous les corps solides, il représente le système le plus convenable pour les recherches sur les réactions superficielles et la formation de combinaisons superficielles. En effet, les produits de son oxydation en volume peuvent être facilement éliminés par simple évacuation. Dans le cas des métaux, les choses sont plus complexes, car, à moins que les conditions du processus principal ne soient connues, on est gêné par le fait que, à l'oxydation superficielle (ou toute autre réaction superficielle) se superpose une oxydation en volume (ou hydratation ou halogénation, etc.) amenant la formation de pellicules dues à des combinaisons massiques. Mais, d'une manière ou d'une autre, ces processus peuvent certainement être séparés et les réactions superficielles sur les métaux étudiées plus en détail.

En ce qui concerne les données possédées actuellement sur leur processus, on ne peut les considérer comme suffisantes pour permettre une généralisation, car aucun principe n'a été posé à la base pour les rassembler. Dans les travaux dits de chimisorption, on n'a le plus souvent pas porté attention au caractère de la liaison entre atomes dissemblables; le nombre des valences saturées a été choisi arbitrairement en se basant principalement sur les propriétés des atomes des molécules sorbantes :

$$\mathrm{H}-;\qquad \mathrm{O}=;\qquad \mathrm{N}\equiv.$$

Par exemple, pour un seul et même métal, ces liaisons sont représentées comme suit :

$$\mathrm{M}-\mathrm{H};\qquad \mathrm{M}=\mathrm{O};\qquad \mathrm{M}\equiv\mathrm{N}.$$

Autrement dit, on admet tacitement la possibilité d'apparition d'un nombre différent de valences non saturées sur les atomes superficiels du métal, mais seulement relativement à différents gaz, et non pour un seul et même gaz. De plus, on ne porte pas attention à ce que le caractère de la liaison restante avec le réseau ne peut être identique dans tous les cas.

Il est clair que, de ce fait, le champ des recherches est limité et qu'il n'apparaît pas de possibilité pour une étude des combinaisons superficielles des métaux dans toute leur diversité. Il me semble que ces circonstances sont aussi à la base des difficultés relatives à l'interprétation des valeurs observées pour les effets thermiques ou les énergies d'activation, et de la non-concordance des valeurs calculées théoriquement avec les valeurs observées expérimentalement [16].

Ma communication a pour objet principal d'attirer l'attention des chercheurs sur la possibilité d'aborder d'une manière un peu différente l'étude de l'interaction de la surface des corps solides avec le milieu ambiant.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. Schilow. — *Koll. Zeit.*, 1930, **52**, 107.
(2) Voir l'article revue de L. K. Lépine. — *Ousp. Chim. URSS.*, 1940, **9**, 533.
(3) L. K. Lépine. — *Acta physicochimica U.R.S.S.*, 1938, **8**, 659.
(4) V. Sihvonen. — *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **9**, 533.
(5) L. K. Lépine. — *Dokl. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1954, **99**, 177.
(6) H. R. Kruyt et G. S. de Kadt. — *Kolloid Beih.*, 1931, **32**, 289.
(7) M. M. Doubinine. — *Ousp. Chim. U.R.S.S.*, 1955, **24**, 513.
(8) L. K. Lépine. — *J. Phys. Chim. U.R.S.S.*, 1950, **24**, 224.
(9) M. J. Marshall et R. V. Wheeler. — *Canad. J. of Research* (B), 1940, **18**, 39.
(10) M. J. Marshall et H. E. Bramston-Cook. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2019.
(11) R. Juza, H. Lüble et L. Heinlein. — *Z. anorg. Chem.* 1949, **105**, 258.
(12) M. S. Shah. — *J. Chem. Soc.* (London), 1929, 2661, 2676.
(13) A. Frumkin, R. Burstein et P. Lewin. — *Z. phys. Chem.* (A), 1931, **57**, 442.
(14) M. M. Doubinine. *Revue Sec. Phys. Chem.*, 1930, **62**, 1829.
(15) H. R. Kruyt et G. S. de Kadt. — *Koll. Zeit.*, 1929, **47**, 44.
(16) Voir par exemple, B. M. W. Trapnell. — *Chemisorption.* London, 1955, p. 145 et plus loin.

DISCUSSION

G. Schay. — Il y a quelques mois, j'ai eu l'occasion de voir des expériences du Professeur Voevodsky dans l'Institut

de SEMENOFF sur le moment paramagnétique de l'anthracite. En contact avec l'air (O_2), ce moment disparait pour reparaître après une nouvelle évacuation. Selon VOEVODSKY, ce phénomène ne se produit pas avec du charbon actif. Que pense Madame LÉPINE de ces résultats en relation avec l'hypothèse formulée dans son rapport concernant les valences libres du charbon actif?

Mme Lépine. — Je pense qu'il n'y a aucune discordance. Le nombre des valences sursaturées dépend de la structure et de l'état de surface qu'on peut transformer par un traitement approprié.

M. Duval. — Le paramagnétisme de certains charbons naturels, mentionné par le Professeur SCHAY, pourrait être dû à des radicaux libres organiques. Mais on a d'autre part admis l'existence d'atomes de carbone paramagnétiques dans les carbones catalyseurs de la transformation ortho-para-hydrogène.

G.-M. Schwab. — Il est bien connu que la surface du charbon actif est capable de catalyser la transition du para hydrogène en ortho hydrogène grâce à des centres paramagnétiques ou à des centres formés sur des valences libres. Cette action peut être augmentée par adsorption physique des molécules d'oxygène, mais quand on chauffe ce produit à des températures élevées, ce pouvoir est perdu et il faut réactiver le charbon par une nouvelle adsorption d'oxygène pour le faire réapparaître.

P. Le Goff. — Dans un mémoire présenté à cette réunion, nous avons étudié le mécanisme de la formation d'oxyde de carbone, au cours de réactions hétérogènes de décomposition et d'oxydation de vapeurs organiques.

Nous nous sommes demandés si l'oxyde de carbone désorbant de la surface métallique, dans ces processus primaires, ne pouvait pas être détecté sous la forme d'un radical libre, avec deux valences non-saturées. NORRISH a montré (discussion *Farad. Soc.* « Free Radicals », 1934) que l'énergie de réarrangement $= CO \rightarrow CO$ devrait être de l'ordre d'une centaine de kilocalories/mole. Ceci signifie que le potentiel d'ionisation du « radical » CO devait être inférieur d'environ 4 volts à celui de la molécule CO.

Au cours d'un grand nombre de mesures, effectuées sur des réactions très diverses de décompostion et d'oxydation hétérogènes, nous avons toujours observé que le potentiel d'ionisation du CO formé est, aux erreurs d'expérience près, égal à 14,1 volts, qui est la valeur correspondant à la molécule CO. Nos recherches du radical $= CO$ ont donc été jusqu'ici complètement infructueuses.

I. Epelboin. — Votre manière d'aborder l'étude de l'interaction de la surface du solide avec le milieu ambiant peut-elle apporter des éléments nouveaux à certains problèmes particuliers d'interaction métal-fluide, par exemple : *a*) apparition des valences anormalement basses à l'interface métal-électrolyte : cas des métaux oxydables polis en présence des ions ClO_4^-; *b*) rôle de la nature du métal dans la convexion thermique par les fils fins placés dans un gaz inerte ou actif.

Mme Lépine. — Je suis persuadée que dans les conditions appropriées les composés superficiels jouent aussi un rôle essentiel dans les processus d'interaction métal-fluide. Mais il faut distinguer le phénomène superficiel pur de celui de l'action plus profonde, accompagnée de rupture de toutes les liaisons dans le réseau spatial. En ce qui concerne l'apparition des valences anormales dans plusieurs cas, il s'agit de la séparation de la masse et de l'électricité, mais non de la formation d'un composé nouveau. *b*) La question elle-même est intéressante, mais pour le moment il est difficile de la discuter.

L'ACTION DE QUELQUES GAZ PURS ET DE LEUR MÉLANGE SUR LA SURFACE (0001) DU ZINC PUR,

par L. CAVALLARO et G.P. BOLOGNESI

[*Université de Ferrare.*]

(*Manuscrit reçu le* 12-3-1956)

SOMMAIRE

A la suite des recherches poursuivies actuellement sur les surfaces monocristallines à l'Institut de Chimie de l'Université de Ferrare (Italie) on a tenté de caractériser l'action que certains gaz purs ou mélangés peuvent exercer sur la surface fraîchement clivée, du zinc pur.

Avec un appareillage particulier, l'échantillon clivé est exposé à l'atmosphère gazeuse pendant des temps différents; la surface donne lieu à une couche de produits, différents du métal de base, dont l'épaisseur est une fonction plus ou moins simple du temps de contact.

Le mélange gazeux est remplacé par une solution dégazée de KCl à 3 % pour mesurer le potentiel réactionnel. Les gaz employés ont été : SO_2, O_2, CO_2, N_2 et certains mélanges de ces gaz. Le choix, comme paramètre de mesure du potentiel réactionnel permet selon les auteurs, de suivre l'évolution des couches minces sur les surfaces métalliques avec le système le plus « agile » même s'il s'agit de couches très labiles comme cela arrive pour certains des gaz étudiés.

On peut donc suivre très aisément la cinétique de croissance de ces couches dès leur formation et distinguer aussi entre couches adsorbées et solides proprement dites. En particulier dans le cas de mélanges $SO_2 — O_2$, on a constaté une évolution particulière des propriétés de la surface en fonction du pourcentage de SO_2. Les résultats obtenus avec l'oxygène pur sont en parfait accord avec ceux que l'on a obtenus dans une autre série de recherches, faites précédemment au moyen d'une autre technique expérimentale.

Le problème des relations entre surfaces métalliques et atmosphères gazeuses intéresse plusieurs champs de recherche, soit scientifiques, soit appliqués. Il a donc été étudié avec différentes méthodes soit directes, soit indirectes (1). En général les résultats ont mis en évidence une certaine différence de comportement des différents métaux dans un domaine de température assez élevée (qui dépend naturellement du type du métal), ou autour de la température ambiante. C'est ainsi que dans le cas de l'oxydation du zinc polycristallin, VERNON, AKEROYD et STROUD (2) ont déterminé l'augmentation de poids de l'échantillon en fonction du temps d'exposition des surfaces attaquées chimiquement, polies par abrasion ou polies électrolytiquement. Pour des températures « basses », inférieures à 225° C, l'augmentation de poids était une fonction linéaire du logarithme du temps d'exposition; les auteurs interprétaient leurs résultats en admettant que la couche d'oxyde, formée évidemment dans les premiers instants de contact, recouvrait la surface. A température « élevée » cette couche recristallise et devient granuleuse et suffisamment dense, en accord avec la loi logarithmique de croissance.

Les recherches récentes de RAETHER (3, 4, 5, 6, 7) ont porté sur des surfaces monocristallines d'une seule orientation et précisément sur la face (0001) du zinc, qui a été étudiée par diffraction électronique. RAETHER a constaté que la surface métallique obtenue soit par clivage, soit par vaporisation sous vide, s'oxyde dans le faible intervalle de temps nécessaire à la mise en place de l'échantillon dans le diffracteur. Les pellicules obtenues à « basses » températures ne sont pas amorphes; elles sont formées par des petits cristaux (50-100 Å); en augmentant la durée d'exposition à l'air la structure d'une telle couche demeure inaltérée jusqu'à la température de 200-250°, ce qui est en accord avec les données des auteurs précédents (2).

Ultérieurement LUCAS (8) a cherché à saisir la phase initiale de formation de cette pellicule en réduisant le temps entre le clivage et l'enregistrement du premier diagramme de diffraction électronique. Ces premières phases ne peuvent pas être caractérisées avec des mesures de ce type, comme EHLERS (9) l'a aussi constaté sur des surfaces monocristallines de zinc. De ces faits il est donc évident qu'il y a un obstacle au progrès de nos connaissances sur l'oxydation du zinc à « basse » température; les mesures directes ne peuvent pas caractériser les premiers instants du contact avec l'atmosphère gazeuse en

question. Il ne semble donc pas inutile d'apporter une contribution au problème au moyen d'une méthode indirecte, qui permet d'évaluer l'état de surface obtenu après des expositions plus ou moins longues à l'atmosphère gazeuse, non par examen direct de cet état, mais par observation de son comportement vis-à-vis de sollicitations particulières. Cela est possible lorsqu'il existe un paramètre rapidement déterminable, capable de traduire cette résistance en grandeurs accessibles du point de vue expérimental, avec un mécanisme suffisamment connu. Une fois que ces conditions se trouvent réalisées, il est évident qu'il sera possible, avec des recherches sur des surfaces exposées aux atmosphères gazeuses pendant des temps différents, d'établir, toujours indirectement, l'allure, en fonction du temps, de l'action exercée par l'atmosphère étudiée.

En considération de ces faits, nous avons effectué dans cette étude des déterminations systématiques du potentiel réactionnel des surfaces de zinc (0001) traitées au préalable pendant des temps différents, dans divers gaz et immergées ensuite dans une solution de KCl pour mesurer les potentiels. Il est évident que la sollicitation à laquelle sont soumises les surfaces exposées antérieurement à l'action des gaz, est de nature corrosive, indépendamment de la sollicitation que les différentes atmosphères gazeuses peuvent exercer. La validité de la méthode dépend de deux facteurs :

1° La signification des mesures de potentiel par rapport à la résistance à la corrosion des surfaces exposées à différents milieux liquides d'attaque;

2° La signification de la résistance à la corrosion aux solutions d'électrolytes en fonction de l'état de surface différent provenant de l'action des différentes atmosphères pendant un temps plus ou moins prolongé.

En ce qui concerne le premier point, on pourrait observer que dans ce cas les potentiels réactionnels ainsi mesurés sont intéressants pour leur valeur relative et non absolue. Il est possible cependant d'examiner plus attentivement ce point, non seulement à partir de données bibliographiques ([10]) mais aussi en se basant sur l'expérience acquise au cours d'une longue série de recherches faites dans cet Institut sur l'évaluation électrochimique de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables ([11,12]) et sur le mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion ([13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]). On connaît très bien la complexité des facteurs qui influencent la dissolution d'un métal et la non reproductibilité des résultats, qui force à une évaluation de type biologique; l'échantillon soumis aux essais de corrosion, est un vrai « individu » avec une « histoire » qui peut modifier son comportement ([20]). Ce déterminisme peut être partiellement attribué à la reproductibilité difficile de l'état de surface qui peut, à son tour, être influencé par les traitements de polissage. C'est pour cela que dans nos recherches, à partir d'un certain moment, nous avons employé des surfaces monocristallines d'une seule orientation, préparées par une méthode mise au point par l'un de nous (Bolognesi) ([21, 22, 23]) avec une technique qui dérive de l'expérience acquise au Laboratoire du Professeur Chaudron à Vitry-sur-Seine.

Nous avons donc étudié le comportement de ces surfaces en présence d'inhibiteurs et des mouillants ([24, 25, 26, 27, 28]), aussi bien que leur résistance à la corrosion en milieu acide ([29]). Le clivage suivant le plan (0001) permet d'obtenir une surface presque parfaite du point de vue électrochimique, bien que nous soyons d'accord qu'il ne s'agit pas encore d'un état idéal, car le réseau cristallin peut, évidemment, présenter des dislocations qui altèrent sa surface et qui ne sont pas décelées facilement sur un grand nombre d'échantillons.

L'état superficiel mis à part, il n'y a pas de doute que le potentiel réactionnel est une grandeur dont la signification absolue est assez exiguë pour deux raisons : la première c'est qu'il est impossible d'établir une relation entre celui-ci et le potentiel thermodynamique d'équilibre; la seconde, c'est que le potentiel thermodynamique, comme de nombreux auteurs ([31, 32]) l'ont déjà souligné, n'a pas encore été relié à l'intensité de l'effet corrosif, à supposer que cette relation existe. Il faut souligner que dans les mesures de corrosion on ignore presque toujours la concentration des ions, pour laquelle l'électrode en question devrait être réversible ([33]). Un anoblissement du potentiel réactionnel peut résulter aussi d'une augmentation de la vitesse de corrosion ([34]) ce qui est contraire à ce que l'on constate généralement. C'est pour cela que l'interprétation des faits ne peut pas négliger cette grandeur. Ces considérations sont pourtant valables pour un processus en évolution dans le temps, tandis que dans les essais exposés dans ce mémoire, la détermination du potentiel réactionnel a pour but de déterminer les effets qui dérivent du contact entre atmosphère gazeuse et métal pendant un temps assez court.

Ces effets devraient donner naissance à des pellicules protectrices ou, au contraire, conduire à un processus d'attaque gaz-métal; il faut donc en premier lieu révéler la destruction plus ou moins rapide de cette pellicule protectrice et en déduire des données sur la structure et la contexture de la pellicule en se basant sur la vitesse avec laquelle cette destruction s'effectue. En second lieu, il faut aussi suivre l'effet de la superposition d'un deuxième processus corrosif liquide-métal sur l'attaque initiale métal-gaz. En conséquence, on pourra évaluer la grandeur des effets produits par le premier contact avec l'atmosphère gazeuse. En ce sens, justement, il faut considérer le deuxième point que nous avions indiqué précédemment parmi les deux conditions qui déterminent

l'efficacité et la signification des mesures en question. Vues sous ce jour, il est difficile de nier l'importance de ces recherches. On pourrait citer, à ce propos, les recherches de CHAUDRON (35), qui a mesuré une valeur de —1,7 volt, à peu près, sur des échantillons d'aluminium, sans oxyde superficiel, préparés dans des conditions particulières de polissage et en l'absence d'oxygène, il suffit, en fait, d'un bref contact avec ce gaz, pour rendre cette valeur sensiblement plus positive. Sur des échantillons oxydés anodiquement pendant quelques minutes, on mesure un potentiel de —0,75 volts. De notre côté, nous avons constaté qu'en augmentant la durée de cette oxydation, la résistivité de l'oxyde est tellement élevée que la détermination est impossible avec les appareils d'usage courant (36).

MORIZE (37), a pu suivre l'oxydation du zinc avec des mesures de potentiel dans l'eau distillée, sur des surfaces polycristallines; ses mesures ont été faites pour des temps très longs et sur des surfaces polies électrolytiquement. Or RAETHER a montré que cette surface n'est pas « nue » et il faut aussi souligner que MORIZE n'a pas réussi, il nous semble, à saisir les premiers instants de la réaction métal-gaz.

Des observations similaires pourraient être faites à propos de recherches du même auteur sur la réaction Zn-CO_2.

Des recherches récentes sur les premières phases de l'oxydation du zinc monocristallin ont été faites par l'un de nous (BOLOGNESI) (38); on a pu mettre en évidence particulièrement l'instantanéité de la méthode de mesure, qui est d'autant plus précieuse que la réaction est plus rapide. Ceci nous a poussé à entamer les recherches que nous allons présenter.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous avons préparé des monocristaux de zinc de haute pureté, avec une méthode de solidification qui a été publiée antérieurement (22). L'analyse de ce métal a donné un titre, par différence, de 99,999 % et les impuretés suivantes, en p.p.m. :

Pb = 3; Cd = 1; Cu = 2; Ni = 1; Fe = 3.

Ce métal nous a été fourni par la Société Montevecchio que nous remercions très vivement; il a été obtenu par électrolyse dans des conditions particulières. Les monocristaux cylindriques, dont le plan de clivage était déterminé préalablement, étaient pourvus d'un fil de cuivre de 3 mm de diamètre, qui était vissé au fond de l'échantillon. Le tout était ensuite recouvert avec trois couches de résine ARALDIT 820, chauffées à 150° pendant 10 mn à l'étuve. L'on obtenait ainsi un parfait isolement électrique du monocristal et de son support en cuivre; cet isolement était aussi contrôlé par des mesures de résistivité en solution de KCl, et les échantillons défectueux étaient éliminés. La figure 1 montre l'appareillage dans lequel ont été faites les mesures : le monocristal 4, avec son fil de cuivre 5, est fixé au bouchon rodé 2, par l'intermédiaire d'un bouchon de caoutchouc 3. Une solution dense de nitrocellulose garantit la tenue au vide entre 2 et 3 et entre 5 et 3. Tout le récipient 1 est immergé dans un bain thermostatique jusqu'au bouchon 3; sa température était de 25° ± 0,1° C. La mise en marche de l'appareillage était faite de la manière suivante : on fermait les robinets 6, 7, 9, 10, 11; après cela avec une pompe à vide très puissante on faisait le vide dans un récipient de 5 litres; on clivait l'échantillon, monté sur le bouchon 2 et, le plus vite possible, on mettait le bouchon 2 à sa place, sur le récipient 1.

La tenue au vide était assurée par des traces de graisse au silicone dans la partie supérieure du rodage. Le robinet 6, en communication avec la pompe et la réserve de vide, est ouvert; après 5 mn on fermait le robinet 6 et on ouvrait la vanne 10, en communication avec le récipient qui contenait le gaz (ou le mélange de gaz pour l'attaque). Le gaz pouvait ainsi pénétrer dans le récipient 1. Le réservoir à gaz était lui aussi, maintenu à 25° C. Après un certain temps de contact, on faisait le vide à nouveau et on introduisait par le robinet 7, de l'azote pur. Cette opération de lavage avait pour but d'éliminer le mélange agressif, de façon à empêcher que la dissolution dans la solution de KCl ne modifie les caractéristiques de cette dernière. Nous avons en effet constaté que l'azote est parfaitement inerte par rapport au zinc et ne modifie pas la valeur de son potentiel réactionnel, même pour des temps de contact particulièrement longs. Les robinets 9 et 11 étant ouverts successivement, on introduisait une solution de 3 % en KCl; le niveau de cette solution montait rapidement dans 1 et dans le tube ouvert 8, jusqu'à l'extrémité du pont à agar-agar saturé en KCl, qui n'est pas représenté sur la figure de l'électrode à calomel à KCl saturé. Les niveaux liquides ont été calculés de façon que

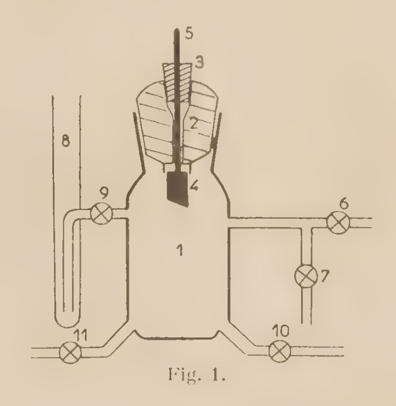


Fig. 1.

le contact avec la surface de l'échantillon soit assuré quand l'extrémité du pont à agar-agar se trouve immergée dans la solution. La première détermination est ainsi faite dès l'instant même de ce contact.

La solution était préparée avec du KCl très pur et de l'eau distillée; elle était ensuite bouillie sous courant d'azote. On la gardait ensuite dans le thermostat et on l'envoyait, au moment choisi, dans le récipient 1, sous une faible pression d'azote. Toutes ces précautions avaient pour but d'éliminer toute influence des gaz étrangers, avant l'accès de l'oxygène.

On branchait l'extrémité de l'électrode 5 au négatif du potentiomètre à l'extrémité 5, tandis que le positif était relié à l'électrode à calomel à KCl saturé, étalon avec lequel toutes les mesures sont faites. Le vide préalable avant le lavage à l'azote, permet d'éliminer aussi les traces de gaz qui peuvent être adsorbées sur les surfaces des échantillons comme on le verra par la suite, ce qui est très important pour les mesures en présence de l'oxygène. Une comparaison entre les mesures effectuées avec ce vide préalable et d'autre mesures dans lesquelles on a simplement employé un courant d'azote de lavage, peut souligner, indirectement, la grandeur et l'importance de cette couche d'oxygène adsorbé.

Nous avons employé les gaz suivants : O_2, SO_2, N_2 et CO_2. Nous avons aussi fait des mesures avec des mélanges SO_2 — N_2 en employant les proportions volumétriques suivantes : 25/75 — 50/50 — 75/25; les mêmes proportions ont été employées pour les mélanges O_2 — SO_2.

Toutes les déterminations ont été faites avec quatre temps différents de contact entre les échantillons et le milieu gazeux, à savoir : 1′, 10′, 30′, et 60′, pour constater l'évolution de la cinétique d'attaque. Les déterminations de potentiel réactionnel étaient faites pendant 20 mn, à compter de l'instant de contact entre liquide et métal.

Les mesures potentiométriques, dans la première minute, étaient faites à l'oscillographe, pour suivre les rapides variations des valeurs. Ensuite on employait un potentiomètre Tinsley, muni d'un galvanomètre dont la sensibilité était de $1{,}5 \times 10^{-8}$ A mm. Dans la première minute, la mesure était faite directement sur l'écran de l'oscilloscope avec un axe des temps répété, c'est-à-dire avec un oscillateur à dents de scie, dont la période était de deux secondes. Il nous était donc possible de marquer au crayon, sur papier millimétré, la valeur sur l'écran de l'oscilloscope. La différence de potentiel (d.d.p.) à mesurer était branchée entre le chassis de l'oscillographe et une des deux plaques de l'axe vertical, par l'intermédiaire d'un amplificateur à coefficient 1 000 environ.

Cette d.d.p. était compensée par une autre d.d.p. parfaitement constante (obtenue à l'aide d'un accumulateur et de deux potentiomètres de 1 mégohm, en série) appliquée entre le chassis et la deuxième plaque de l'axe vertical. Cette compensation permettait de maintenir les variations de potentiel entre les limites de l'écran de l'oscillographe, avec une sensibilité de 20 mV/cm.

La consommation de courant, à l'entrée de l'amplificateur, était inférieure à 10^{-10} A. Les valeurs des intensités de courant ont été maintenues le plus bas possible de façon à éviter les phénomènes de polarisation des électrodes, qui pourraient modifier les valeurs des grandeurs à mesurer.

A la fin de la première minute, c'est-à-dire à la fin des mesures oscillographiques, la position du faisceau cathodique était portée à nouveau en coïncidence avec la dernière valeur mesurée, en utilisant le potentiomètre Tinsley; ce qui constituait le point d'étalonnage à partir duquel on pouvait obtenir les autres valeurs enregistrées à l'oscillographe.

Description et discussion des résultats.

Il faut dire avant tout que les déterminations de potentiel réactionnel, en raison de la standardisation bien définie de la surface, étaient bien reproductibles, ce qui arrive assez rarement dans ce type de mesures. L'erreur moyenne calculée comme d'habitude sur 5 essais au moins, est inférieure à 0,3 % (3 mV en valeur absolue), ce qui est plus que satisfaisant, pour les conclusions que nous allons tirer. Dans certains cas qui seront d'ailleurs spécifiés, les résultats étaient un peu moins reproductibles. Les résultats de l'essai à blanc et des essais en présence d'azote sont indiqués dans la figure 2. Les deux courbes

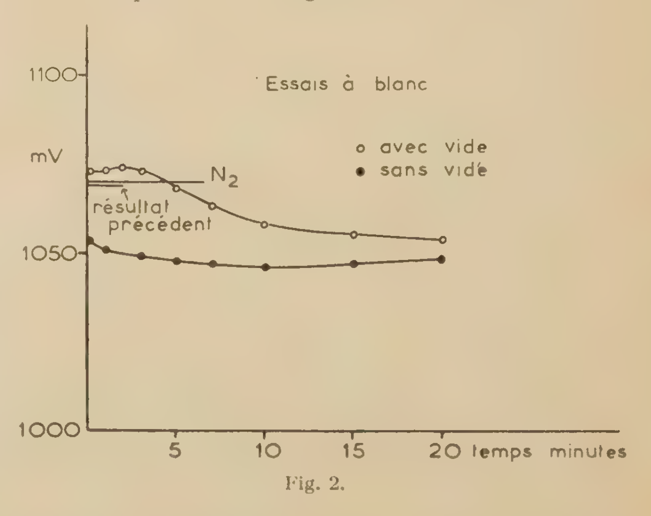


Fig. 2.

représentent deux types d'essais à blanc et respectivement : 1° sans faire le vide, avec un simple lavage à l'azote (en cercles pleins); 2° lorsque ce vide a été fait, avant l'introduction de la solution de KCl

(cercles creux). La différence entre ces deux courbes apparaît nettement : la valeur du potentiel réactionnel au début de l'expérience est de — 1 054 mV, lorsqu'on n'utilise pas le vide, tandis qu'il devient — 1 073 mV, lorsque l'on fait le vide préalablement.

Dans des recherches précédentes (38), sur les premières phases de l'oxydation du zinc, nous avons constaté que la première étape de cette oxydation est une adsorption d'oxygène sur la surface (0001) et que cette adsorption peut être éliminée par traitement sous vide, comme il arrive dans certains cas pour les aciers inoxydables (39). La différence de 19 mV est, à notre avis, une confirmation de ce que l'on a dit. Il faut souligner aussi que la valeur du potentiel réactionnel dans l'essai à blanc avec le vide diffère très peu de celui mesuré dans les recherches précédentes sur des surfaces qui étaient clivées directement dans la solution de KCl. Cette valeur était de — 1 069 mV. Cette valeur est reportée sur la figure 2, à titre de comparaison : elle est portée sur une ligne qui s'arrête après 2 mn.

Sur la même figure sont reportés également les résultats des mesures de potentiel en présence d'azote. Ces valeurs, constantes en fonction soit du temps d'exposition, soit du temps de mesure, montrent l'inertie absolue de ce gaz par rapport au zinc et justifient son emploi comme gaz de lavage dans tous les essais. Si nous examinons l'allure de la courbe (cercles creux), nous voyons clairement que cette valeur devient plus positive au fur et à mesure que le temps s'écoule, jusqu'à rester à peu près constante. Ce comportement nous semble dû à l'effet RUSSEL, cité par CHURCHILL (40), selon lequel les traces d'humidité sur la surface du zinc [et certainement sur la face (0001) qui est plus active] peuvent former de l'eau oxygénée, à cause des réactions qui prennent naissance aux piles locales de corrosion. Dans ce cas, le phénomène précédent doit donner évidemment un potentiel qui devient lentement un peu plus positif. Il est bien probable que dans l'essai sans vide ce phénomène doit devenir moins évident car la surface métallique, qui a adsorbé l'oxygène de l'atmosphère, dans l'intervalle de temps nécessaire à l'introduction du monocristal dans l'appareillage, est moins active. Il faut souligner que le potentiel réactionnel est un paramètre très sensible, et nous pensons qu'il est impossible d'obtenir par une autre méthode une telle sensibilité.

Les résultats avec le CO_2 sont reportés sur la figure 3 les mesures ne dépassent pas la minute et sont obtenues à l'oscillographe. Les quatre courbes représentent le comportement des échantillons suivant les quatre temps différents de contact avec le milieu gazeux. Avec une minute de contact, le potentiel réactionnel reste sensiblement constant et très près de celui de l'essai à blanc, ce qui montre l'absence de réaction. Après 10 mn de contact, le potentiel, au début, maintient sa valeur, mais il devient plus positif, ce qui montre que la surface a réagi avec le CO_2; cette réaction devient toujours plus évidente au fur et à mesure que l'on augmente le temps de contact avec ce gaz. Il est possible que les traces de carbonate de zinc qui peuvent se produire en raison de l'activité de la surface clivée, soient transformées, par la solution de KCl, en un sel de nature indéterminée, qui agit comme protecteur de la surface même.

En tout cas, nous avons observé, à la fin de cette première minute d'expérience, un potentiel réactionnel de — 1 058 mV. Les résultats obtenus ensuite, après cette première minute, ne sont pas intéressants et donnent des valeurs constantes, dans les limites de l'erreur. Des recherches semblables, faites par MORIZE (37), montrent que le CO_2 ne réagit pas d'une façon nette avec le zinc, mais cet auteur porte, sur ses diagrammes, le temps en heures et il n'est donc pas possible de savoir si ce phénomène a été observé.

A notre avis, cette réactivité est due justement à la grande activité de la surface (0001), récemment clivée. La réaction s'arrête, tout de même, dans la première minute. Donc les modifications intervenant dans la couche qui a réagi avec le CO_2, par effet du

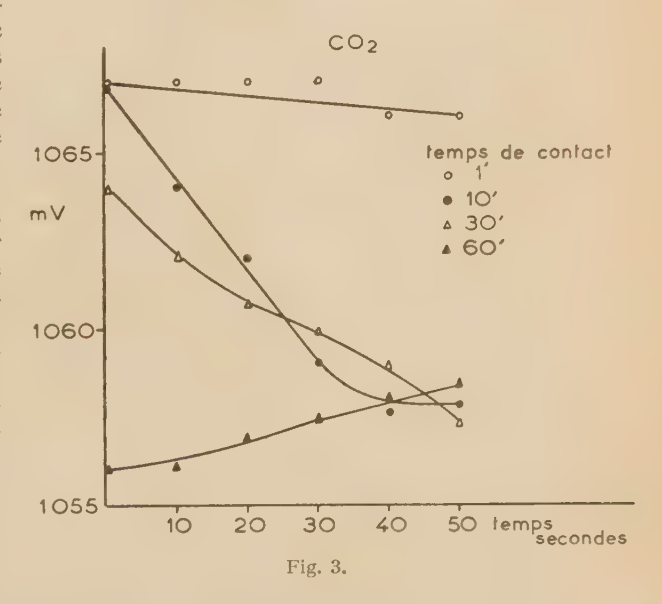


Fig. 3.

contact avec la solution de KCl, intéressent une quantité de zinc qui est toujours la même, quel que soit le temps de contact, à partir de 10 mn.

Il faut souligner que, pour des temps de contact supérieurs à 60 mn, nous avons obtenu des résultats tout à fait constants, ce qui est en accord avec les données de MORIZE.

Le comportement vis-à-vis de l'oxygène est différent, comme le montrent les courbes de la figure 4.

Les résultats de la première minute sont obtenus à l'oscillographe, toutes les dix secondes.

Le comportement de la surface (0001) exposée à l'oxygène confirme les conclusions de nos recherches

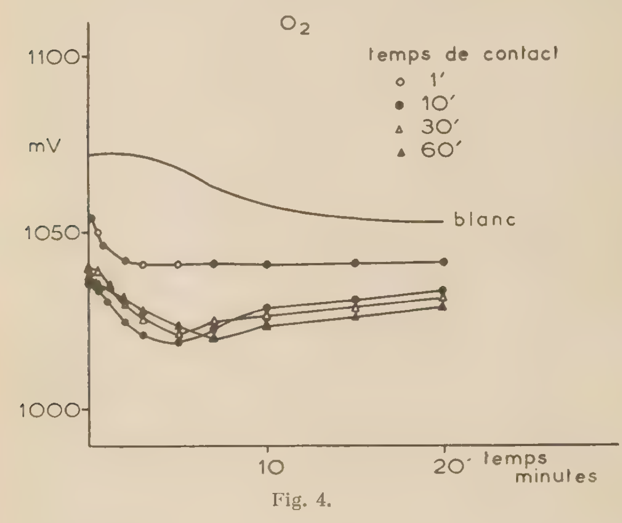


Fig. 4.

antérieures ([38]) : le potentiel devient plus positif par rapport à celui de l'essai à blanc, au fur et à mesure que le temps d'exposition à l'oxygène augmente. Les courbes relatives aux temps d'exposition de 10,30 et 60 mn sont pratiquement superposées

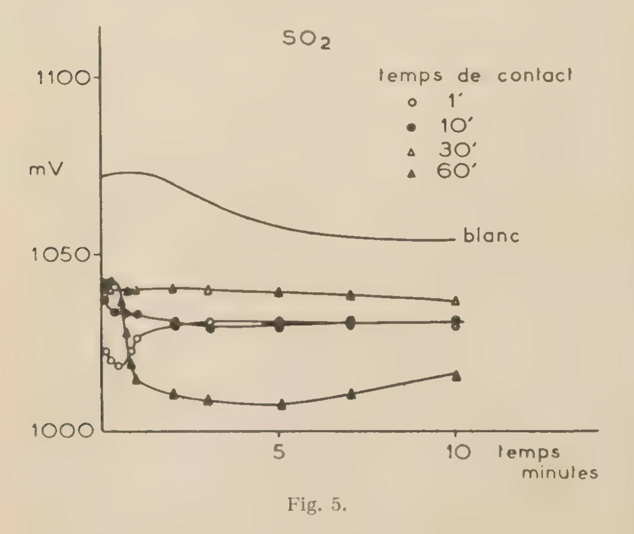


Fig. 5.

tandis que la courbe relative à une minute de contact avec O_2 est plus négative, ce qui montre, à notre avis, que la surface n'a pas encore réagi entièrement avec l'oxygène. Il faut donc dire, même dans ce cas, que la réactivité est élevée au début, et que le potentiel est une mesure sensible de cet état. Dans toutes les courbes de la figure 4 on observe que le potentiel devient plus positif, en fonction du temps de mesure. Nous sommes d'avis, dans ce cas également, que le phénomène est dû à l'effet Russel. C'est d'ailleurs un effet qui ne peut pas être constaté lorsque le milieu gazeux devient plus agressif, comme il arrive dans les mesures faites avec SO_2 (fig. 5). La nécessité des mesures oscillographiques apparaît ici encore plus évidente. La valeur du potentiel réactionnel est plus positive par rapport aux essais à blanc et aussi aux essais dans l'oxygène. Il faut dire que la réactivité de SO_2, par rapport au zinc, est certainement plus élevée; le composé que l'on obtient devrait être de l'hydrosulfite ou du sulfite de zinc ou encore un composé intermédiaire entre ces deux sels. Une seule minute de contact suffit pour donner un potentiel de — 1 023 mV; en augmentant le temps de contact cette valeur devient plus négative en raison de la formation probable de sels plus acides, car dans ce cas, la diffusion à travers la couche qui a été formée la première contrôle la réaction. Les potentiels réactionnels donc tendent à une valeur à peu près constante de l'ordre de — 1 045 mV. La solution de KCl qui touche la surface métallique, qui a été transformée par le SO_2, donne naissance à des réactions complexes d'hydrolyse. On a constaté, en effet, lors des mesures dans SO_2, que la surface de l'échantillon était recouverte par un voile blanchâtre de ZnS et dans la solution même, se trouvait H_2S, qui vient de la réduction de SO_2, soit directement, soit par l'intermédiaire de la décomposition de l'hydrosulfite. Ce phénomène était particulièrement évident après 60 mn de contact : dans ce cas, nous observons en effet une valeur initiale du potentiel réactionnel qui devient rapidement plus positif et qui, ensuite, par l'effet de l'attaque par la solution de KCl, reprend les valeurs normales. Avec des temps d'exposition inférieurs, on obtient des résultats intermédiaires, sauf pour l'essai avec un temps de contact d'une minute. En effet, dans les premiers instants de cet essai, nous avons observé un léger et bref déplacement du potentiel dans le sens positif. Cela pourrait être dû à une polarisation de concentration des ions du zinc qui, en très petite quantité mais en concentration élevée, peuvent donner lieu à ce phénomène à la surface de l'électrode. Pour des temps de contact supérieurs, l'attaque plus intense ne permet pas probablement l'ionisation, car les ions passent directement à l'état hydrolysé ou insoluble sans aucune influence sur le potentiel réactionnel. C'est évidemment une hypothèse de travail qui est d'ailleurs nécessaire pour expliquer la nature des phénomènes observés. Il faut souligner qu'il s'agit des réactions qui interviennent à cause de la solution de KCl, et non plus en phase gazeuse. Il est pourtant utile de signaler que les variations des valeurs des potentiels dues à ces réactions secondaires permettent de tirer

des conclusions sur les modifications que la surface métallique a subi par action des gaz.

Il est possible que des mesures de consommation de gaz dans les différentes conditions puissent éclaicir ces phénomènes et confirmer les hypothèses, mais nous sommes d'avis que dans plusieurs cas les quantités de gaz en jeu ne sont pas suffisamment élevées pour être mesurées. C'est donc encore un point en faveur des mesures électrochimiques.

Le comportement de la surface (0001) du zinc, en présence des mélanges en proportions variables de N_2 — SO_2 ne présente pas une allure particulière par rapport à ce qui a été dit précédemment. L'évolution des potentiels en fonction du temps est tout à fait normale. Nous nous bornons à montrer, dans la figure 6, les valeurs des potentiels réactionnels

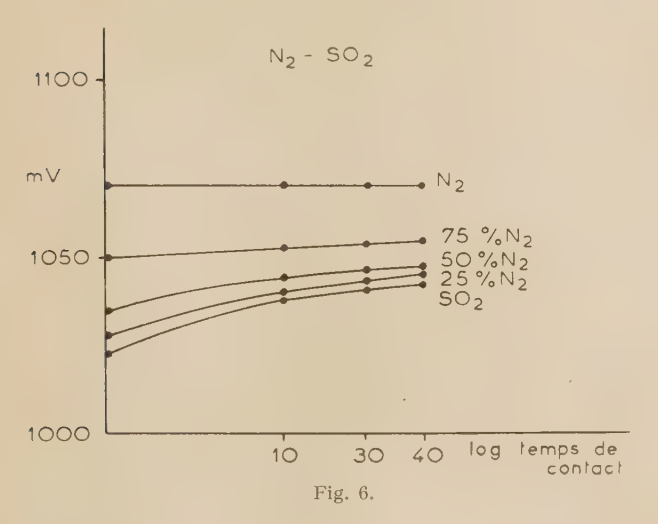


Fig. 6.

initiaux obtenus à l'oscillographe, en fonction du temps de contact avec les mélanges gazeux.

Ce diagramme porte les deux courbes relatives aux deux gaz purs et les trois courbes relatives aux trois mélanges employés dans les proportions suivantes : 25/75-50/50-75/25. En abscisses le temps de contact avec le mélange gazeux en unités logarithmiques et en ordonnées les valeurs du potentiel réactionnel initial. Ces valeurs confirment les observations que l'on a fait à propos de l'anhydride sulfureux pur; les quatre courbes se déplacent presque parallèlement vers des valeurs plus négatives au fur et à mesure que l'on diminue le pourcentage de SO_2 dans le mélange, parce que la quantité de zinc qui participe à la réaction diminue en augmentant le pourcentage de gaz inerte. Il faudrait donc répéter ici les considérations faites à propos de l'évolution de l'état de surface par effet de la réaction qui a lieu lors du contact avec la solution de KCl. L'action de l'azote est une action de dilution, tandis que celle de l'oxygène ne l'est pas. Cela est clair sur la figure 7, dans laquelle sont portées les valeurs des potentiels réactionnels initiales, obtenues à l'oscillographe en fonction

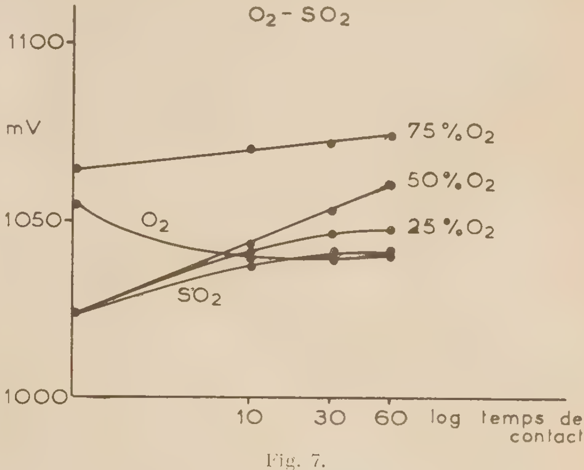


Fig. 7.

du logarithme du temps de contact entre les échantillons et les deux gaz (O_2 et SO_2) et les trois mélanges entre eux, dans les proportions 25/75-50/50-75/25.

Il faut dire, avant tout, que dans ces expériences, on n'a pas observé le voile de sulfure de zinc sur la surface de l'échantillon, ni l'odeur de H_2S dans la solution. Les grandeurs électrochimiques montrent que la courbe, obtenue avec un mélange de 75 % en O_2, est déplacée vers des valeurs négatives par rapport aux autres, qui coïncident presque avec celles de l'essai à blanc.

Le mélange SO_2 — O_2 donne évidemment des composés solubles qui ne peuvent pas donner lieu à des couches protectrices par hydrolyse. Le potentiel devient donc plus négatif, quand on augmente la durée de l'attaque. Les autres courbes relatives à une teneur en O_2 inférieure montrent ce phénomène; il n'existe pas, au contraire, pour un temps de contact d'une minute, probablement à cause du fait que le pourcentage en O_2 est insuffisant pour empêcher le début de la réaction avec SO_2, dans le sens où on l'a dit auparavant, en raison de la réactivité de cette dernière substance.

Les réactions sont certainement complexes, ce qui explique les erreurs expérimentales, de l'ordre de 0,6 %, c'est-à-dire le double de la valeur constatée précédemment.

Il faut souligner que cette complexité représente sans doute un côté très intéressant de ces réactions et il serait fort utile de pouvoir confronter ces données électrochimiques avec celles que l'on peut obtenir par des mesures de consommation de gaz.

Il serait intéressant aussi de comparer ces résultats à des données semblables obtenues avec d'autres

métaux, ces mesures n'existant pas dans la littérature.

Nous voudrions simplement ajouter que, quelle que soit l'explication complète des phénomènes, elle ne pourra pas négliger les grandeurs électrochimiques dont l'importance et la sensibilité ne peuvent pas être niées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Dravniek et H. J. Mc Donald. — *Iron Age* 1949, **164**, 78.
(2) W. H. J. Vernon, E. I. Akeroyd et E. G. Stroud. — *J. Inst. Metals* 1939, **65**, 301.
(3) H. Raether. — *Met. Corr.*, 1949, **25**, 145.
(4) H. Raether. — *Recherche Aéron.*, 1950, **15**, 45.
(5) H. Raether. — *J. Phys. Radium*, 1950, **11**, 11.
(6) H. Raether et H. Wesemeyer. — *Naturwiss.*, 1952, **39**, 398.
(7) H. Raether et H. Ehlers. — *Naturwiss.*, 1952, **39**, 487.
(8) L. N. D. Lucas. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **215 A**, 162.
(9) H. Ehlers. — *Z. Physik*, 1953, **136**, 379.
(10) L. Cavallaro. — *Memoire Ist. Sci. « E. Breda »* N. 3, Milano, 1942.
(11) L. Cavallaro et A. Ferri. — *C. R., IIe Congrès A.I.M.*, Milano, 1948.
(12) L. Cavallaro. — *Ann. Univ. Ferrara*, 1947, **4**, 31.
(13) L. Cavallaro. — *Met. Corr.*, 1949, **24**, 149.
L. Cavallaro et C. Bighi. — *Metallurgia Ital.*, 1952, **44**, 361.
C. Bighi. — *Metallurgia Ital.* — *C. R. Congrès de Corrosion*, 1953, 42.
(14) L. Cavallaro et G. P. Bolognesi. — *Atti Acad. Sci. Ferrara*, 1947, **24**, 235.
(15) L. Cavallaro et A. Indelli. — *C. R. IIe Réunion CITCE*, Milano-Tamburini, 1951, 205.
(16) L. Cavallaro et A. Indelli. — *Rev. Metall.*, 1952, **49**, 117.
(17) L. Cavallaro, A. Indelli et G. P. Bolognesi. — *Gazz. Chim. It.*, 1953, **83**, 540.
A. Indelli et G. Pancaldi. — *Gazz. Chim. It.*, 1953, **83**, 555.
A. Indelli. — *Gazz. Chim. It.*, 1953, **83**, 565.
L. Cavallaro et L. Felloni. — *Gazz. Chim. It.*, 1953, **83**, 573.
G. P. Bolognesi. — *Gazz. Chim. It.*, 1952, **83**, 583 et 596.
(18) L. Felloni. — *Metallurgia Ital.*, 1953, **44**, 70.
(19) L. Cavallaro. — *Corrosion Anticorrosion*, 1954, **2**, 47.
(20) L. Cavallaro et A. Indelli. — *Rev. Metall.*, 1949, **46**, 757.
(21) G. P. Bolognesi. — *Metallurgia Ital.*, 1953, **44**, 208.
(22) G. P. Bolognesi. — *Rev. Metall.*, 1955, **52**, 909.
(23) G. P. Bolognesi. — *C. R.*, 1953, **236**, 2414.
(24) G. P. Bolognesi. — *Ann. Chimica*, 1955, **45**, 554.
(25) G.P. Bolognesi et L. Felloni. — *Corrosion Anticorrosion*, 1955, **3**, 129.
(26) L. Cavallaro et G. P. Bolognesi. — *Rev. Metall.*, 1955, **52**, 705.
(27) L. Cavallaro. — *Ann. Université Ferrara* (sous presse).
(28) L. Cavallaro et G. P. Bolognesi. — *Metallurgia Ital.* (sous presse).
(29) G. P. Bolognesi. — *Metallurgia Ital.*, 1954, **46**, 9.
(30) G. P. Bolognesi. — *Ann. Université Ferrara*, 1954, **I**, 1.
(31) T. P. May et L. F. Laque. — *Corrosion*, 1954, **10**, 91.
(32) M. Cohen. — *Corrosion*, 1953, **9**, 372.
(33) R. Piontelli. — *Disc. Congrès Corrosion A.I.M.*, Milano 1953.
(34) R. H. Brown et R. B. Mears. — *Trans. Farad. Soc.*, 1939, **35**, 467.
(35) G. Chaudron. — *C. R., IIe Congrès A.I.M.*, Milano, 1948.
G. Chaudron, P. Lacombe et G. Youssov. — *Comptes Rendus*, 1949, **229**, 201.
(36) L. Cavallaro et G. P. Bolognesi. — *Metallurgia Ital.*, 1951, **42**, 13.
(37) P. Morize. — *Met. Corr.*, 1947, **23**, 71.
(38) G. P. Bolognesi. — *Metallurgia Ital.* (sous presse).
(39) A. Ferri. — *C. R. Ve Congrès A.I.M.*, Venezia, 1951. *Metall. It.*, 1953, **45**, 203.
(40) P. Churchill. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 341.

DISCUSSION

G. Valensi. — Je vais émettre des impressions d'électrochimiste et non de métallurgiste. L'excellent travail de MM. Cavallaro et Bolognesi, qui ont employé des méthodes en quelque sorte homologuées en métallurgie, n'est donc en aucune manière critiqué, mais il semble que l'on pourrait utilement discuter le caractère des dites méthodes. M. Bolognesi a reconnu la difficile reproductibilité des potentiels d'électrodes métalliques, dont l'état de surface a été intentionnellement modifié, lorsqu'on les plonge dans une solution de KCl et ne fait donc, avec raison, état que des valeurs moyennes « de type biologique ». Or, il me semble qu'une grande partie de l'irreproductibilité tient tout simplement à ce qu'une solution de KCl, qui ne contient pas initialement d'ions Zn^{++}, mais dans laquelle il s'en crée ensuite par réactions telles que $Zn + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{++} + H_2$ ou $ZnO + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{++} + H_2O$ quand il y a une pellicule, n'est pas un milieu tamponné. Même en ne tenant pas compte des causes de contamination accidentelle de l'électrolyte telles que la dissolution du CO_2 atmosphérique, la réaction d'électrode elle-même, intervenant au moment de la mesure du potentiel, peut modifier l'équilibre $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$, si elle consiste en

$$ZnO + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Zn^{++} + H_2O.$$

Autrement dit le potentiel mesuré dépend du pH. Pourquoi dès lors, en vue d'une meilleure reproductibilité et par conséquent d'une interprétation plus claire, ne pas utiliser un mélange tampon approprié, par exemple de pH voisin de 7 si l'on veut considérer un milieu neutre, au lieu d'une solution de KCl, à pH effectivement fort capricieux? Bien entendu une autre partie de l'irreproductibilité peut aussi tenir à l'état de surface, si difficile à définir parfaitement. Toutefois, dans le cas spécial de l'électrode de Zn, je pense que ce facteur a une moindre importance parce que cette électrode, à l'inverse d'une électrode de fer, peut être considérée comme à peu près réversible, c'est-à-dire que les surtensions, anodique ou cathodique, de dissolution ou de dépôt du Zn, sont pratiquement voisines de zéro. Or, thermodynamiquement l'état de surface ne peut influencer que les surtensions. Je comprends fort bien le souci des auteurs de ne pas compliquer un phénomène, déjà suffisamment complexe, en risquant de modifier encore plus la surface par réactions dues aux constituants du tampon. Cependant, les deux procédés ayant leurs inconvénients respectifs, il serait justement bon d'en comparer les résultats. Au surplus, la nature du tampon pourrait varier pour un même pH et si les résultats concordent, après élimination des milieux franchement aberrants, cela serait la preuve que les milieux conservés ne provoquent pas de réactions parasites.

G. P. Bolognesi. — Je suis d'accord en principe avec M. VALENSI, mais je tiens à souligner la nécessité de simplifier toujours dans ces cas.

G. Valensi. — Je sais fort bien que le but visé n'est pas d'obtenir la valeur précise d'un potentiel d'électrode, mais de déceler, au moyen des variations de potentiel concomitantes, les variations imposées à la surface métallique, par exemple après établissement d'un film dans des conditions d'exposition gazeuse déterminées. En tant qu'électrochimiste, je ne puis qu'approuver les métallurgistes d'utiliser un critère de cette sorte. Mais il vaut tout de même mieux, si l'expérience se révèle concluante, choisir certains milieux liquides, donnant des potentiels reproductibles plutôt que d'autres, probablement moins fidèles. Quant à la réaction d'électrode, intervenant obligatoirement au moment de la mesure, l'on peut sans doute, si l'on ne vise qu'un but pratique, se désintéresser de l'interférence du milieu sur le potentiel qui lui correspond. Au surplus, quelle objection y aurait-il à multiplier les expériences en modifiant les conditions de milieu? La comparaison de leurs résultats ne pourrait être que plus instructive pour interpréter l'état préexistant de la surface métallique étudiée.

RÉACTIONS DE SURFACE SUR LES ACIERS INOXYDABLES

par T. N. RHODIN (*).

(Manuscrit reçu le 12-3-1956*)*

(Traduit par J. BARDOLLE)

SOMMAIRE

Les réactions chimiques caractéristiques se produisant à la surface d'un alliage reflètent un équilibre dynamique entre les influences de facteurs tels que la composition de la phase gazeuse, la structure de la surface, les propriétés du film et la composition de l'alliage. Les mécanismes des réactions strictement superficielles ne peuvent être résolus que par la combinaison des observations physico-chimiques et métallurgiques.

Trois réactions types gaz-métal, à la surface des aciers inoxydables, l'adsorption, l'oxydation et la décarburation, sont considérées en se plaçant à deux points de vue différents. En premier lieu, les informations obtenues antérieurement sont reprises et analysées; en second lieu, des données nouvelles concernant ces réactions sont fournies dans ce mémoire. Ces données sont relatives à un large domaine de température (— 195° C à 1 100° C) et de pression (1.10^{-6} à 760 mm de Hg). Les techniques expérimentales utilisées ont été la microgravimétrie sous vide, la microscopie électronique, et la micro-analyse des résidus de surface.

Les mécanismes des réactions citées ci-dessus sont caractérisés par une analyse reliant des données cinétiques et énergétiques des réactions et les propriétés des films superficiels auxquels elles donnent naissance. Ces réactions reflètent sensiblement la structure et la composition de la surface de l'alliage considéré. De plus, les propriétés des films ultra-minces détachés de la surface sont étudiés en relation avec l'aptitude de l'alliage à se protéger lui-même contre certains types d'attaque comme l'oxydation et la dissolution.

I. — INTRODUCTION

Les mecanismes fondamentaux associés aux réactions superficielles des métaux fournissent la clef qui permet de prévoir et de contrôler leur aptitude à devenir utilisables pour une large variété d'applications mécaniques et chimiques. Ceci est particulièrement vrai pour les aciers inoxydables, remarquables pour leur passivité unique et leurs propriétés de résistance à la corrosion. Les forces de nature physique et chimique localisées à la surface de ces alliages exercent une grande influence dans toutes leurs réactions avec les gaz et les liquides. Ces réactions sont extrêmement diverses, depuis les faibles interactions, caractéristiques de l'adsorption physique jusqu'aux fortes liaisons chimiques caractéristiques des couches stables cristallisées d'un oxyde.

Le rôle de la surface comme facteur important dans ces effets est ici implicitement supposé. Toutefois, une description correcte de l'interface gaz-métal doit comprendre un nombre suffisant de données sur la composition propre et la structure de la surface elle-même. (Considérer les propriétés de l'interface comme intermédiaires entre celles des phases gazeuse et solide n'est pas un point de départ convenable pour l'étude des surfaces.) Une définition correcte de l'interface de réaction est difficile et compliquée, d'une part, parce que la masse qui intéresse les couches superficielles est très faible et d'autre part, parce que ces dernières se présentent souvent dans un état très mobile. L'équilibre fragile qui existe entre la surface et son environnement ajoute une complication nouvelle. Et pourtant toutes ces propriétés sont véritablement celles qui conduisent à la multiplicité des phénomènes de surface si souvent observés à l'usine et au laboratoire.

Le concept de « surface » utilisé dans cette étude est assez spécial. C'est un compromis entre la surface technique que l'on rencontre dans les opération- effectuées à l'usine et la surface idéale, pure et parfaitement ordonnée, étudiée en théorie. Nous nous référerons en fait à une surface expérimentale qui soit le moins contaminée possible et préparée avec soin, d'une manière reproductible, dans des conditions contrôlées. En outre, un effort sera fait pour évaluer le degré de contamination et d'imperfection et pour fixer leur influence sur la réaction étudiée. Cette façon de procéder montre d'une manière réaliste que des effets de contamination peuvent se produire même dans les systèmes purifiés avec le plus grand soin.

Une tentative a été faite pour appliquer cette méthode à la détermination des mécanismes de quelques réactions types gaz-métal à la surface des aciers inoxydables. Les aciers étudiés étaient des alliages austénitiques contenant environ 18 % de

(*) Engineering Research Laboratory, Engineering Department, E. I. du Pont de Nemours et C° (Inc.). Wilmington, Delaware.

chrome et 8 % de nickel (*); leurs compositions sont indiquées dans le tableau I. Bien que cette catégorie d'alliages ait été le sujet de beaucoup d'études, un grand nombre d'aspects de leur chimie de surface demeurent obscurs. Ces incertitudes proviennent en partie d'une définition incorrecte de la structure et de la composition de la surface. Les trois réactions suivantes gaz-métal ont été étudiées : l'adsorption, l'oxydation et la décarburation. Une tentative a été faite pour relier la métallurgie de surface avec les données cinétiques et énergétiques de ces réactions en se fondant sur l'hypothèse que leurs mécanismes ne peuvent être résolus de façon correcte que si l'on combine les données physico-chimiques et les observations métallurgiques.

TABLEAU I

Composition des alliages.

	A.I.S.I. Type 304 (*)	A.I.S.I. Type 316 (*)	A.I.S.I. Type 347 (*)
% Fe	71,72	64,74	67,95
% Cr	18,33	17,60	18,24
% Ni	8,66	13,02	10,76
% Si	0,57	0,63	0,64
% Mo	—	2,29	0,21
% Nb	—	—	0,64
% C	0,066	0,081	0,040
% P	0,024	0,016	0,028
% S	0,015	0,006	0,009

(*) Désignation utilisée par l'American Iron and Steel Institute.

II. — INFORMATIONS GÉNÉRALES

Il existe un grand nombre de publications concernant la chimie de surface des aciers inoxydables dans les gaz, publications dont la portée reste pour l'instant limitée par suite de lacunes dans notre compréhension des relations fondamentales entre des facteurs comme la structure, la réactivité, etc... Il est souhaitable de revoir rapidement quelques-uns des faits expérimentaux intéressants pour cette étude et concernant les caractéristiques de l'adsorption, l'oxydation et la décarburation. Ces données vont nous fournir un schéma de référence auquel nous pourrons rattacher par la suite les résultats de ce travail.

(*) Ces alliages sont notés comme étant du type 304 A.I.S.I. dans le texte et les figures.

A. — L'adsorption.

Un grand nombre de recherches qui ont été effectuées dans le passé sur la chimie de surface des métaux se sont trouvées handicapées par un manque de connaissance de la valeur réelle de cette surface (10). Le rapport de la surface vraie, à la surface apparente peut être égal à 100 ou supérieur, ceci en fonction du traitement subi par la surface (5). On peut désigner ce rapport par le terme de coefficient d'irrégularité. Puisque toutes les réactions de surface se produisent à l'échelle moléculaire, il est essentiel que ce facteur soit déterminé avec soin dans une étude approfondie des mécanismes fondamentaux.

Il est maintenant reconnu que l'adsorption physique des gaz au voisinage de leur point d'ébullition fournit une méthode valable pour déterminer la surface vraie dans des conditions convenables, par la méthode de BRUNAUER-EMMETT-TELLER (11) Toutefois les mesures d'adsorption à l'aide des changements de la pression gazeuse à volume constant augmentent en complexité lorsque la surface de l'échantillon devient très petite (10). Des microbalances sous vide convenablement construites ont une sensibilité suffisante pour mesurer des adsorptions aussi faibles que 1.10^{-5} cm^3 correspondant à des surfaces de l'ordre de 10 cm^2. Puisque la valeur vraie de la surface est sensible à presque toutes les catégories de réactions qui peuvent s'y produire, il est utile de la mesurer *in situ* avec le moins possible de manipulations de l'échantillon. L'utilisation des données d'adsorption physique fournit de cette façon un outil efficace pour caractériser la structure de la surface.

Les réactions de surface tendent à créer des textures superficielles caractéristiques de chaque type particulier de réaction. Un certain nombre de réactions, comme la recristallisation ou la décomposition des films superficiels tendent à donner à une échelle très petite des aspérités, et d'autres, comme la formation d'un film ou le frittage superficiel, à rendre la surface plus unie. Les premières peuvent multiplier la surface par un facteur égal ou supérieur à 10, tandis que les dernières peuvent diminuer la surface vraie jusqu'à la faire se rapprocher très près dans certains cas de la planéité moléculaire (27).

Il se produit également un autre phénomène d'adsorption, l'adsorption chimique qui a une influence beaucoup plus grande sur la réactivité de la surface. Elle suppose la formation de couches monomoléculaires à la surface, fortement maintenues par une liaison chimique qui contraste avec l'interaction beaucoup plus faible caractéristique de l'adsorption physique. Par exemple, dès 1916, LANGMUIR supposait que l'état passif du fer est dû à l'adsorption chimique d'un film monomoléculaire

d'oxygène ([23]). Burstein, Shumilova et Golbert ([6]) ont cherché à vérifier expérimentalement cette hypothèse et ils concluent qu'une quantité critique d'oxygène adsorbé est associée au phénomène de passivité d'une surface de fer. Toutefois, leurs données d'adsorption ne correspondent pas à un simple mécanisme d'adsorption chimique.

Une hypothèse analogue a été développée dans le cas des aciers inoxydables par Uhlig et d'autres auteurs ([34,36]), pour expliquer l'influence passivante de l'oxygène ou d'autres composés inhibiteurs de corrosion comme l'oxyde de carbone ([14]) et le bichromate de potassium ([34]). Ces différents auteurs mesuraient la quantité d'oxygène adsorbée, à partir de l'eau privée d'air, par une surface d'acier inoxydable préparée *in situ* par un traitement de décapage acide ([36]). La passivité était supposée provenir du recouvrement de la surface vierge du métal par une seule couche d'atomes d'oxygène adsorbés chimiquement avec en plus une couche unique de molécules d'oxygène adsorbées. Il est toutefois douteux que leurs données aient véritablement établi l'existence d'une couche unique de passivation si l'on tient compte des difficultés à préparer et préserver une surface métallique de pureté convenable dans leurs conditions expérimentales.

Fontana et d'autres auteurs ([12, 13, 33]) ont également reconnu l'influence considérable de l'adsorption, au cours de leurs études expérimentales sur les effets de l'adsorption physique ou chimique dans le cas des aciers inoxydables. D'après le travail de Podgurski ([2]) et d'autres auteurs ([3, 25, 34]), on admet amintenant de façon générale que l'adsorption physique ne suffit pas à expliquer la passivité, bien que le phénomène de perte de la passivité sous vide, rapporté pour la première fois par Fontana ([12]), soit un effet réel qui reste à interpréter de façon plus complète. Un travail récent ([20]) effectué à son laboratoire sur d'autres mécanismes d'adsorption en relation avec la passivité clarifie considérablement l'interprétation initiale.

Evans et d'autres auteurs ([8]) ont fait une étude systématique de la passivité et du phénomène de protection et ils ont conclu que la passivité est uniquement due à la formation de films d'oxyde caractéristiques. Par exemple, Berwick et Evans ([3]) dans une étude critique d'une électrode d'acier inoxydable immergée dans l'acide sulfurique privé d'air mais oxygéné, ont conclu que, si la passivité dépend bien d'une adsorption de l'oxygène à la surface, ceci n'a pas lieu sous l'effet d'un simple mécanisme d'adsorption physique ou chimique.

Les résultats apparemment contradictoires de ces chercheurs indiquent que l'adsorption à la surface des aciers inoxydables est un processus compliqué qui implique une série de phénomènes d'adsorption dont les effets varient considérablement en fonction des conditions expérimentales. La résolution de l'un des aspects de ce problème, à savoir l'influence de la température et des conditions de surface sur le mécanisme de l'adsorption, a fourni la base de la présente étude.

B. — Oxydation.

La cinétique de formation des films ultra-minces d'oxyde sur les aciers inoxydables, ainsi que la structure et la composition du film, sont également importantes pour la compréhension des propriétés particulières de résistance à la corrosion de cette catégorie d'alliages. Les couches adsorbées que l'on sait se former rapidement sur des surfaces fraîchement exposées, peuvent facilement se transformer en films stables d'oxyde ([1, 2, 32]). Ces films peuvent être détachés de la surface et caractérisés ([24, 29, 37, 38]). La théorie généralisée de formation des films ([35]) appliquée par Evans de façon si efficace ([8]) met en évidence l'importance de ces films dans l'interprétation de la passivité et d'autres effets concernant la corrosion. Les recherches, sur les films d'oxyde isolés des surfaces métalliques, entreprises à l'origine par Evans et Stockdale ([9]) et continuées par Vernon et d'autres auteurs ([37, 38]) en Angleterre, Gulbransen, Phelps et Hickmann ([17]) et Mahla et Nielsen ([24]) aux Etats-Unis, ont contribué de façon importante à cette interprétation.

Il est maintenant généralement admis que les propriétés des films d'oxyde exercent une grande influence sur la résistance des alliages inoxydables à l'attaque chimique dans les milieux aqueux ou gazeux, dans un large domaine de température ([8,35]). Suivant les conditions de leur formation les films d'oxyde présentent des différences importantes dans leurs propriétés ([28]). A une extrémité de l'échelle on trouvera les films amorphes ultra-minces d'environ 50 Å d'épaisseur associés aux phénomènes de passivité. A l'autre extrémité, on aura les couches cristallisées d'environ 5 000 Å d'épaisseur, associées à l'oxydation gazeuse aux températures élevées. Les films ultra-minces présents à la surface des aciers inoxydables sont homogènes, sauf pour des parties présentant des défauts auxquels une attaque accélérée peut se trouver localisée.

L'aptitude de la surface à réduire de tels défauts à mesure qu'ils se forment, varie considérablement avec la composition de l'alliage et l'environnement chimique et se traduit dans les propriétés spéciales des films formés à leur surface. Cette représentation fournit une nouvelle façon de caractériser les propriétés chimiques des surfaces d'aciers inoxydables et d'autres alliages.

Bien que l'intérêt de l'étude des films ultra-minces ait été reconnu depuis un certain temps déjà, les

difficultés expérimentales ont tendu à limiter ces études à des films dont l'épaisseur soit au moins de quelques centaines d'Å. L'extension de ce travail à des films d'épaisseur nettement plus faible, actuellement devenue possible avec les récents développements des techniques et de l'instrumentation, fournissent des données nouvelles sur la composition des films ([28, 29]).

La cinétique de formation du film d'oxyde sur les aciers inoxydables a été plus étudiée que les propriétés des films d'oxyde détachés de leur support. Toutefois, à l'exception de quelques rares études ([22]), les recherches sur la cinétique de formation des films ont eu tendance à négliger l'importance d'une corrélation entre les données de vitesse et les propriétés des surfaces et des films associées aux réactions. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des études de la physicochimie des films-ultra-minces en relation avec la passivité.

Il existe deux sources principales de difficultés :

1. La préparation d'un état de surface de départ bien défini.

2. La mesure précise des effets d'une très faible oxydation.

Étant donné les relations difficiles à saisir entre les couches adsorbées et les films d'oxyde ultra-minces, des études systématiques de la surface réunissant les données physico-chimiques et métallurgiques, à la fois sur les vitesses de formation et les propriétés du film dans le domaine des films ultra-minces, sont essentielles à la compréhension de la chimie de surface des aciers inoxydables.

C. — Décarburation.

Une des difficultés principales dans les études de surface des aciers inoxydables est la préparation initiale de celle-ci. Elle devrait être autant que possible libre d'oxyde et de toute autre contamination. Une méthode qui se prête aux techniques du vide élevé est la décarburation à haute température, au cours de laquelle la désoxydation de la surface se produit par une transformation des oxydes réfractaires superficiels en métal libre et en oxyde de carbone. Le carbone contenu en solution solide dans l'alliage est en grand excès par rapport à la quantité nécessaire pour réduire les films d'oxyde ultra-minces formés à la surface. Les propriétés thermodynamiques des oxydes ([21]) présents sur une surface d'acier inoxydable sont favorables à l'utilisation de cette réaction dans un dipositif de microbalance pour la préparation *in situ* de surfaces vierges et reproductibles. Une technique de cette sorte est décisive dans l'étude de ces réactions de suface comme l'adsorption et la formation de films minces qui sont particulièrement sensibles à l'état initial de la surface. Le traitement à haute température non seulement élimine l'oxyde, mais encore donne une surface dégazée dans un état relativement exempt de tensions.

Les indications de la littérature viennent étayer ces affirmations ([15, 16]). La réduction par le carbone des oxydes superficiels formés sur le nichrome au cours d'un traitement sous vide à haute température a été prouvée par Dayton ([7]). Holm ([19]) a également étudié cet effet sur les aciers inoxydables. Gulbransen, Wysong et Andrew ([18]) ont fait une étude plus précise de la cinétique de cette réaction pour les alliages chrome-nickel. Ils ont établi les caractéristiques suivantes de la réaction :

1. La vitesse devient appréciable aux températures supérieures à 840° C dans un vide élevé.

2. Le produit principal de la réaction est l'oxyde de carbone.

3. La réduction a lieu grâce à la diffusion du carbone vers la surface.

4. Le phénomène déterminant la vitesse est la réaction à la surface.

Des surfaces de fer Armco et d'acier inoxydable préparées de cette façon ont été également examinées à l'aide du microscope électronique ([16]), mais se présentent comme essentiellement planes et uniformes. Des cristaux résiduels d'oxydes se trouvent dispersés dans des régions isolées de la surface, mais la majeure partie de celle-ci est exempte d'un film d'oxyde observable.

L'étude de la cinétique de la décarburation fournit une nouvelle information sur le mécanisme de cette intéressante réaction, en même temps que sur la stabilité des oxydes formés à la surface. Considérons la réaction :

$$M_2O_3(s) + 3C(s) \rightleftharpoons 2M(s) + 3CO(g) + \Delta F_T(*) \quad (1)$$

elle permet de mesurer les concentrations d'équilibre des réactifs en fonction de la température et de la pression. Le mécanisme de la décarburation peut être étudié de façon systématique à ce point de vue. De plus, le traitement fournit une technique efficace pour la préparation de surfaces d'acier inoxydable bien définies, exemptes d'oxydes et convenant parfaitement aux études d'adsorption et d'oxydation.

III. — TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les techniques utilisées pour déterminer la surface des aciers inoxydables ont été multiples mais

(*) ΔF_T est la variation d'énergie libre de Gibbs à la température absolue T.

leurs résultats ont été coordonnés de façon à fournir des données qui puissent être reliées à la cinétique et aux propriétés des films ultra-minces. Les informations obtenues par la combinaison de ces différents points de vue se sont trouvées beaucoup plus utiles que celles obtenues par une série d'études isolées. Nous avons utilisé trois techniques expérimentales. Elles seront décrites brièvement sous les rubriques suivantes :

1. Microbalance sous vide.
2. Microscopie et diffraction électronique.
3. Analyse microchimique du film d'oxyde détaché de la surface.

A. — Microbalance sous vide.

La complexité des réactions à la surface des aciers inoxydables nécessite que les mesures soient faites sous bon vide et avec un instrument de haute sensibilité. Une microbalance sous vide de précision spécialement conçue pour des études de surface de cet ordre, permet de suivre de façon continue des réactions de surface sur de petits échantillons dans des conditions soigneusement contrôlées, avec une sensibilité qu'il n'est pas possible d'atteindre par d'autres méthodes.

Le modèle original de l'appareil indiqué dans la figure 1 a été donné par GULBRANSEN. Ses applications à l'étude des réactions à haute température ont été décrites par GULBRANSEN [15] et elle a été utilisée pour l'étude des réactions aux basses températures par RHODIN [26].

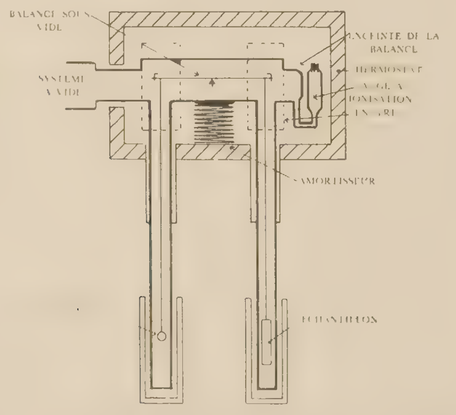


Fig. 1. — Microbalance sous vide (les fours de réaction et de dégazage n'ont pas été indiqués).

L'appareil utilisé dans la présente étude permet de peser 1,0 g avec une sensibilité de $5{,}0 . 10^{-8}$ g. La température de la balance était contrôlée à $\pm$ 0,04° C et la température de la pièce dans laquelle se trouvait la balance à $\pm$ 1,0° C pour obtenir la sensibilité désirée. La balance possède un coefficient de température de $2{,}0 . 10^{-7}$g/° C, un coefficient de pression de $1{,}0 . 10^{-10}$g/mm Hg et une variation de zéro de $\pm$ $1{,}0 . 10^{-7}$ g/jour. La période de la balance est de 8 s.

La microbalance comporte également un appareillage auxiliaire constitué par un cathétomètre de précision avec une sensibilité de $2{,}0 . 10^{-3}$ mm et des régulateurs de température de la réaction depuis — 195° C à $\pm$ 0,4° C jusqu'à 1 100 $\pm$ 2,0° C. En outre des dispositifs à vide élevé et à purification du gaz permettaient d'obtenir des pressions de $1 . 10^{-7}$ à $1 . 10^{3}$ mm de Hg dans la microbalance.

La disposition symétrique de la balance permet de mesurer une faible adsorption de gaz aux basses températures sans erreur sérieuse due aux courants de convection ou aux effets de poussée des gaz. L'utilisation d'enceintes à réaction en porcelaine pour haute température, soudées directement aux tubes de pyrex verticaux, permet d'obtenir un bon vide ($1 . 10^{-7}$ mm de Hg), même pour des températures de réaction aussi élevées que 1 100° C. Tous les films superficiels microscopiques sont éliminés de l'échantillon avant la fermeture hermétique du système. La purification finale de la surface est réalisée par un traitement à haute température (1 000° C) et sous vide élevé ($1 . 10^{-7}$ mm de Hg) dans la balance elle-même et sera décrite ultérieurement. Les changements de poids sont suivis de façon continue et interprétés en fonction de la réaction superficielle prévisible d'après les conditions de température et d'atmosphère gazeuse particulières à l'expérience. Des effets de surface correspondant à des fractions de couches simples peuvent être suivis facilement pour un échantillon pesant un gramme et dont la surface apparente est de 20 cm². Les dimensions de l'échantillon sont approximativement : 5,0 cm $\times$ 2,0 cm $\times$ 0,03 cm.

B. — Microscopie et diffraction électroniques.

Un grand nombre de films formés dans les études de cinétique ont été détachés de la surface et examinés au microscope et à la diffraction électroniques. Des techniques particulières développées par NIELSEN et MAHLA [24] pour caractériser un film mince ont permis d'obtenir des informations utiles sur la texture et la cristallographie de la surface. Un microscope électronique PHILIPS (modèle n° 100) avec un dispositif pour la diffraction électronique était utilisé.

La structure du film dépend beaucoup de ses conditions de formation et de son épaisseur. Ceci est illustré par les deux micrographies électroniques de MAHLA et NIELSEN [24] au grossissement 25 000 pour deux types de films détachés de la surface

Micrographie électronique d'un film d'oxyde de type I détaché d'un acier inoxydable 316. × 25.000.



Micrographie électronique d'un film d'oxyde de type II détaché d'un acier inoxydable 316. × 25.000.

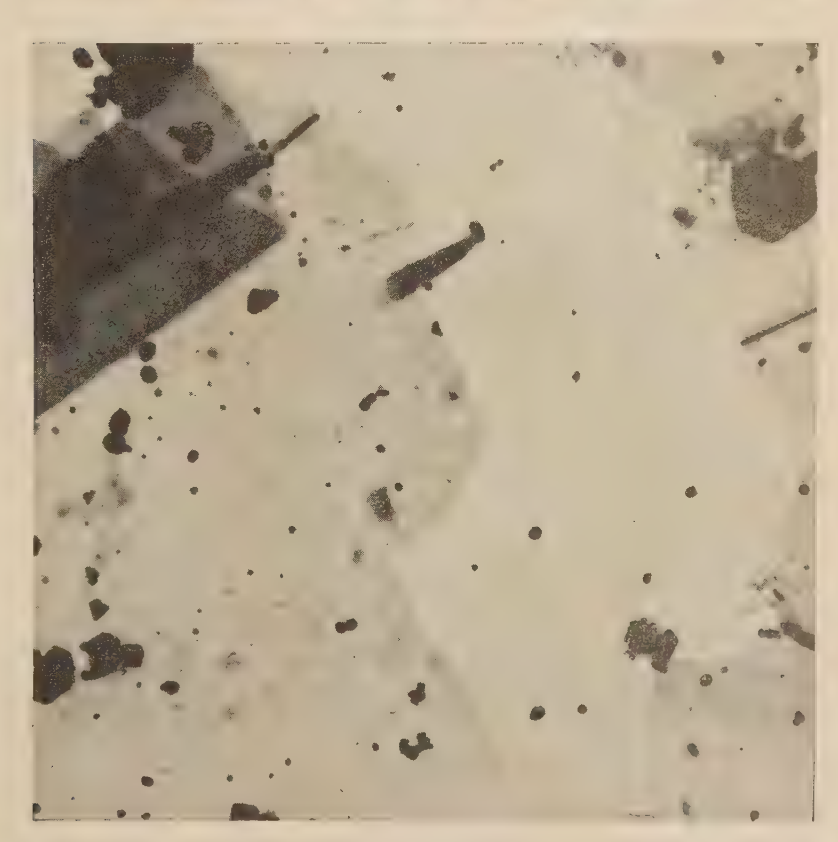


Fig. 2. — Comparaison des structures d'un film de type I et d'un film de type II détachés de l'alliage.

d'un acier inoxydable A.I.S.I. type 316 (*) (fig. 2). Le film de type I est formé dans un milieu oxydant contenant de la vapeur d'eau et est caractéristique des films ultra-minces étudiés ici. Son épaisseur est d'environ 30 Å. Il est caractérisé par l'absence de toute texture propre et de tout état cristallin observable. C'est une bonne réplique de la surface du métal. Il possède, une structure amorphe et est composé d'un mélange d'oxydes des métaux de transition et contient de la silice amorphe dans certains cas. L'eau exerce une influence importante sur la structure; ceci se manifeste par exemple par l'apparition d'un état cristallisé par déshydratation d'un film de type I ([29]).

Le film de type II correspondant à la microphotographie est environ cent fois plus épais que le film de type I et possède une structure cristalline définie qui est souvent de type spinelle ([24]). Ces films de type II sont cassants, comportent des grains, et sont nettement différents des films de type I. Ils sont formés dans des conditions d'oxydation plus poussée, en général en l'absence de vapeur d'eau. D'autres types de films minces ont été également détachés des aciers inoxydables et on a trouvé qu'ils possédaient une grande variété de propriétés structurales intéressantes. Ces deux types de films sont caractéristiques de ceux étudiés à la microbalance.

Il est important de relier les données obtenues par la métallographie et la diffraction électronique aux données analytiques sur la composition du film. La combinaison de ces deux techniques permet de relier les propriétés structurales caractéristiques de fragments individuels du film à la composition moyenne de celui-ci. Cette méthode fournit des données qui ont davantage de chances d'êtres caractéristiques de l'ensemble du film. Nous décrirons plus loin certains résultats obtenus par cette méthode en même temps que les mesures de vitesse de formation du film.

C. — Analyse microchimique des films détachés de leur support.

Le prélèvement d'un échantillon à la surface d'un métal pour obtenir un matériau représentatif, libre d'inclusions et de toute contamination est une des opérations les plus difficiles de l'analyse chimique des films détachés de leur support. La figure 3 illustre quelques-unes des techniques types de décollement d'un film. La technique « *a* » est un procédé chimique qui utilise la méthode au brome dans le méthanol, développée par Mahla et Nielsen ([24]). L'intérêt d'exclure la vapeur d'eau et l'oxygène

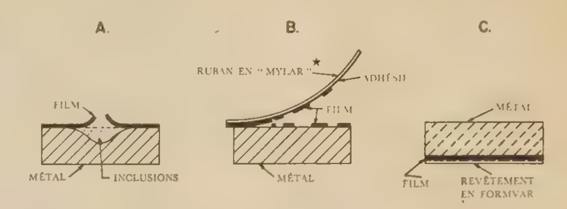


Fig. 3. — Comparaison des méthodes de décollement des films superficiels.

lorsqu'on applique cette technique chimique a été montré initialement par Vernon, Wormwelll et Nurse ([38]). L'appareillage pour le décollement, entièrement en verre, illustré par la figure 4, a été construit d'après celui de Vernon, Wormwell et Nurse ([38]). Pour notre part nous avons utilisé la méthode suivante ([29]). L'enceinte à réaction (fig. 4)

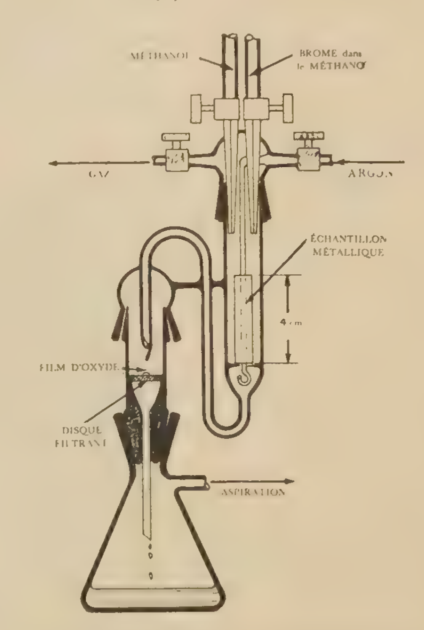


Fig. 4. — Appareil pour le décollement des films.

est balayée par un courant d'argon privé d'oxygène, après quoi le film est détaché du métal dans un courant de méthanol contenant du brome et anhydre. Des fragments de films se trouvent siphonés depuis le système où a lieu le décollement jusque sur la plaque filtrante d'où on les retire pour les soumettre à la microanalyse.

La technique « *b* » est une méthode mécanique qui utilise un adhésif supporté par un ruban cons-

(*) Compos. 18 % de Cr, 9 % de Ni, 3 % Mo, le reste en Fe.

titué par un film de polyester type MYLAR (*). On applique le côté adhésif du ruban en le pressant assez fortement contre la surface oxydée. Des fragments de films sont détachés du métal par un mouvement d'arrachage rapide du ruban. Des fragments de films sont ensuite retirés du ruban dans un appareil à extraction du type SLOTTA et analysés microchimiquement. Cette méthode présente l'avantage sur la technique « *a* » d'éviter les complications dues aux réactions en solution et aux effets chimiques secondaires.

La technique « *c* » a été utilisée pour obtenir des parties plus importantes du film d'oxyde dans le cas d'essais et d'examens spéciaux. C'est une modification de la technique « *a* ». Dans la technique « *c* » le film d'oxyde est supporté par du FORMVAR et est ensuite placé sur un support de film en « MYLAR », après quoi le métal est dissous avec soin et laisse le film d'oxyde sur son support. Cette méthode n'a été utilisée que dans des cas spéciaux pour lesquels il était essentiel d'obtenir des parties importantes du film d'oxyde (2 à 4 cm²) sans fragmentation de l'échantillon.

Les échantillons prélevés de cette façon pesaient de 10 à 50.10^{-6} g et contenaient un mélange des oxydes métalliques. Le processus général utilisé dans la méthode microanalytique est résumé dans le tableau de la figure 5. Deux méthodes physiques d'analyse ont été utilisées : d'une part, la microcolorimétrie [29], à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN (modèle D.U.V.) équipé de cellules spéciales pour microabsorption et, d'autre part, la fluorescence des rayons X [30] à l'aide d'un goniomètre à rayons X de la firme NORELCO PHILIPS, comportant un analyseur au fluorure de lithium modifié pour la microanalyse. Un bon accord a été obtenu pour la composition chimiques de échantillons de film par recoupement entre ces deux méthodes et chacune des trois techniques d'échantillonnage utilisées, une fois que les difficultés dues à la manipulation d'échantillons aussi petits eurent été résolues.

Les données relatives à la composition des films ultra-minces se trouvent être particulièrement sensibles au traitement préalable de la surface et dans certains cas diffèrent considérablement de celles que l'on peut raisonnablement prévoir d'après la composition de l'alliage initial. En ce sens, les couches superficielles correspondent à une composition de l'alliage nettement différente de celle de l'ensemble du métal. Nous décrirons plus loin un certain nombre d'exemples de ce fait dans le cas des aciers inoxydables.

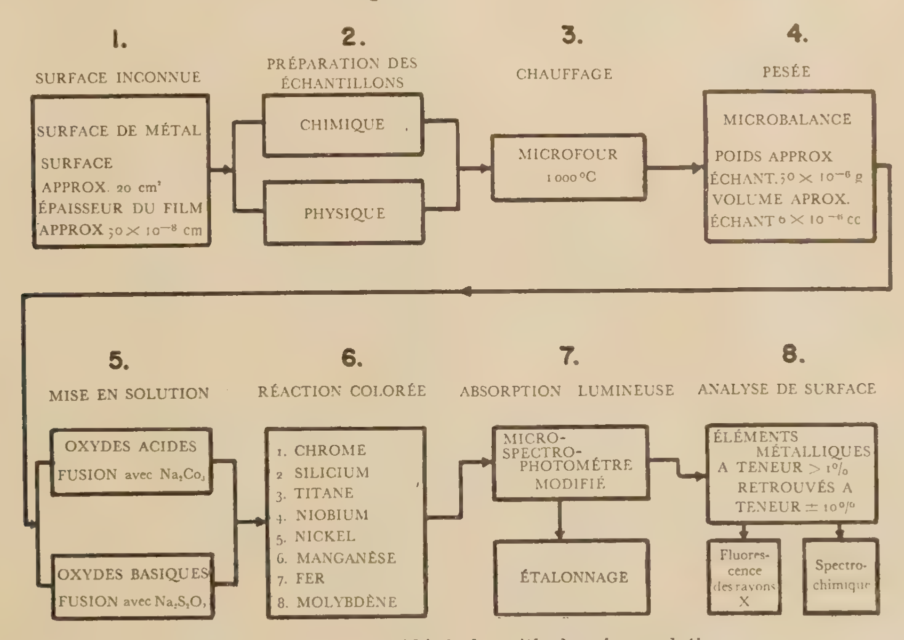


Fig. 5. — Schéma simplifié de la méthode microanalytique.

IV. — RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous indiquerons brièvement ici quelques-uns des résultats les plus intéressants obtenus à l'aide de la physico-chimie et des techniques expérimentales qui viennent d'être décrites, pour trois réactions

(*) A teneur spécialement basse en fer (300 p.p.m.) et en silicium (15 p.p.m.).

de surface : l'adsorption, l'oxydation et la décarburation.

A. — Adsorption.

Les adsorptions physique et chimique des gaz ont été utilisées pour caractériser la planéité de la surface et mesurer la surface absolue des échantillons dans une microbalance sous vide. Par exemple les surfaces correspondant à un acier inoxydable A.I.S.I. de type 304 montrent des effets d'adsorption inattendus après traitement d'une heure à 1 000° C, dans un vide de 1.10^{-7} mm de Hg. Ce traitement fournit une surface d'une activité chimique particulièrement élevée. Un certain nombre d'isothermes d'adsorption, caractéristiques sont reportées dans la figure 6 pour une surface activée de

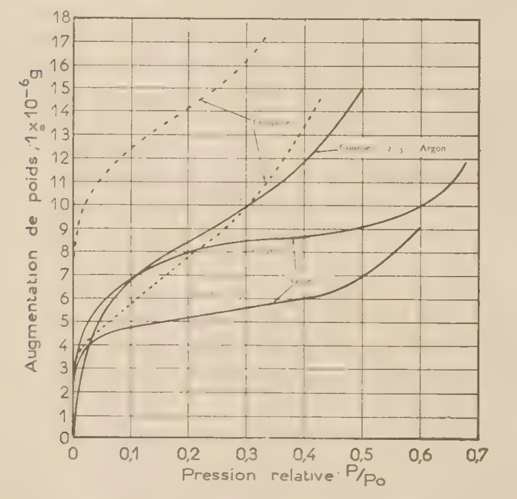


Fig. 6. — Isothermes d'adsorption de l'oxygène, l'azote et l'argon sur des surfaces activées d'un acier inoxydable de type 304 à — 195° C (composition : 18 % Cr, 8 % Ni, complément en fer).

cette façon. Dans ce cas, l'adsorption a été suivie séparément pour chacun des gaz, l'oxygène, l'azote, et l'argon à — 195° C. Les surfaces initiales étaient activées dans chaque cas. Chacun des échantillons était ensuite retiré à la température de 25° C et l'adsorption du même gaz était mesurée à nouveau. Le cycle adsorption-désorption était alors répété une deuxième fois pour vérifier la reproductibilité de la deuxième courbe d'adsorption.

On a observé que ni l'adsorption de l'oxygène, ni celle de l'azote ne sont complètement réversibles sur cette surface, ce qui indique que l'adsorption chimique se produit pour ces deux gaz à la température de — 195° C. La valeur calculée pour l'adsorption chimique est égale à $0,10.10^{-6}$ g d'oxygène par cm^2 et $0,02.10^{-6}$ g d'azote par cm^2 (*). L'adsorption de l'oxygène correspond à la formation d'une couche unie et compacte d'atomes d'oxygène. Le fait que non seulement l'oxygène mais encore l'azote sont fortement adsorbés à une température aussi basse, montre combien une surface d'acier inoxydable réagit facilement lorsqu'elle est convenablement traitée au préalable. Il est intéressant de comparer cet effet avec l'adsorption chimique de l'azote à — 195° C sur des films de fer obtenus par évaporation et très purs, selon les expériences de BEECK (4). Il est évident que ni l'oxygène, ni l'azote ne seraient des gaz satisfaisants pour des mesures de surfaces activées d'aciers inoxydables. Par contre, les isothermes successives obtenues à l'aide de l'argon correspondent à l'adsorption initiale, ce qui indique que l'argon n'a aucune tendance à s'adsorber chimiquement à — 195° C sur une surface activée. En ce qui concerne l'adsorption de l'oxygène et de l'azote, la reproductibilité de la seconde et de la troisième isotherme d'adsorption indique que la surface activée se trouve stabilisée après la première mise en contact avec ces gaz.

On ne peut donner de conclusions absolues en ce qui concerne l'influence des réactions strictement de surface sur la planéité de cette dernière, puisque les changements de surface se produisent rarement seuls et que leurs effets sur la structure est aussi sensible à la présence des impuretés et des imperfections. On a pu cependant obtenir un certain nombre d'indications générales très intéressantes sur les changements de structure de la surface qui se produisent en fonction du temps et de la température à la suite des traitements dans la microbalance. Ces données pour quelques effets de surface caractéristiques, obtenus sur un acier inoxydable A.I.S.I. type 304, sont résumées dans la figure 7.

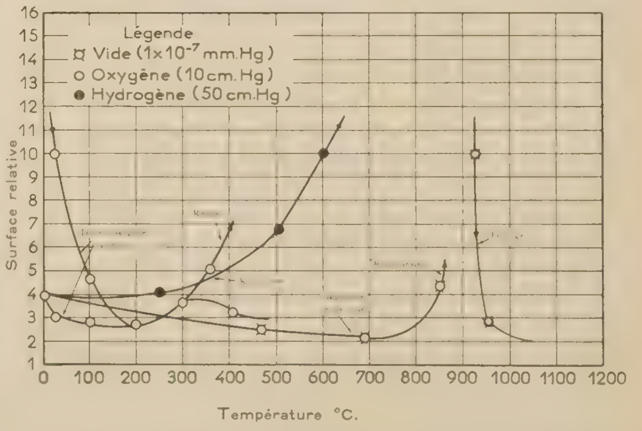


Fig. 7. — Effet de la température et de la réaction superficielle sur l'irrégularité de la surface d'un acier inoxydable de type 304 (18 % Cr, 8 % Ni, complément en fer).

(*) Toutes les données d'adsorption rapportées à la surface vraie ont été obtenues en mesurant l'adsorption physique de l'argon à — 195° C.

Il a été observé que l'oxydation aux basses températures de surfaces purifiées tend à rendre la surface plus unie comme si l'oxygène était adsorbé en donnant un film uniforme sur celle-ci. Une oxydation ultérieure produit souvent une brisure de ce film en même temps qu'une recristallisation et ceci se traduit par une augmentation continue des aspérités superficielles à mesure que progresse l'oxydation. En outre, les réactions qui tendent à se produire de façon non uniforme sur la surface, comme la dissolution (*) dans un acide aux basses températures, la réduction des oxydes aux températures moyennes ou la vaporisation du métal aux températures élevées, produisent toutes une augmentation des aspérités superficielles. La décarburation aux températures élevées et dans un vide poussé a également pour effet d'augmenter fortement les aspérités superficielles, probablement par suite d'un processus de cassure du film, de la réduction de l'oxyde, de la recristallisation et de la formation d'un gaz dans cette réaction. A une température légèrement supérieure à celle qui est nécessaire à la décarburation, on observe le début d'un processus de frittage qui a certainement une grande influence en favorisant l'uniformité de la surface. Ce dernier effet est en général plus important que la formation des inégalités lors de la décarburation. On obtient toutefois de faibles inégalités de surface après le traitement sous vide élevé à haute température.

Il faut noter que les valeurs du coefficient d'irrégularité de la surface présentent une dispersion considérable par suite des difficultés qu'il y a de reproduire une surface donnée à très petite échelle. Il est toutefois intéressant de noter que la dispersion dans ces données est beaucoup plus grande pour les réactions de surface qui tendent à produire sur celle-ci des inégalités que pour celles qui tendent à l'uniformiser.

La dépendance de la structure de la surface à l'égard du traitement qu'elle subit rend nécessaire de mesurer l'aire de celle-ci à chaque stade d'une étude la concernant si l'on désire obtenir des données précises d'adsorption ou de vitesse de réaction. On peut conclure que ces données révèlent que l'influence de certaines réactions gazeuses sur la structure superficielle s'exerce dans certaines directions définies.

B. — Oxydation.

La réaction de l'oxygène avec la surface des aciers inoxydables se trouve compliquée par suite de la rapidité avec laquelle les surfaces d'aciers inoxydables fraîchement obtenues forment des films stables ultra-minces. On a trouvé qu'il était essentiel pour obtenir des données reproductibles sur l'oxydation de préparer soigneusement la surface de départ. La préparation de cette surface par un traitement d'activation à haute température et sous vide élevé s'est montrée efficace pour obtenir une surface initiale active et relativement exempte d'impuretés. La façon dont ceci est réalisé sera décrit avec plus de détails sous la rubrique concernant la réaction de décarburation.

L'activation finale était réalisée *in situ* et l'échantillon trempé rapidement sous vide jusqu'à la température de réaction. Néanmoins, il se produisait une contamination superficielle que l'on pouvait mesurer et après une correction convenable, il était possible d'obtenir une estimation plus précise de la véritable concentration en oxygène de la surface. Comme l'indique la figure 8, les vitesses de contamination de

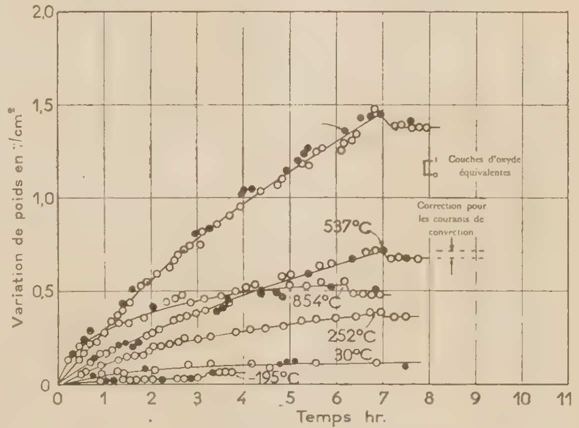


Fig. 8. — Oxydation sous vide de la surface activée d'un acier inoxydable de type 304.

surfaces activées d'acier inoxydable augmentent rapidement avec la température dans un vide de 1.10^{-7} mm de Hg. Il a été supposé que la principale contamination était due à l'oxydation. La facilité avec laquelle se produit l'oxydation sous vide est mise en évidence par la très faible énergie d'activation qui lui est associée (environ : 1 200 ± 500 cal/mole). L'irréversibilité observée pour cette réaction avec les variations du vide et de la température, indique que l'on a formation d'une couche superficielle très stable.

Aux basses températures (— 195° C) l'adsorption est probablement le principal processus au moyen duquel l'oxygène réagit avec la surface. La vitesse de l'adsorption initiale, qui dépend de l'état de pureté de la surface peut être très rapide et les cha-

(*) La surface avec un coefficient initial d'irrégularité de 10 était préparée par traitement de 3 mn à 80° C dans une solution à 10 % HNO_3; 2 % HF; 1 % HCl.

leurs d'adsorption inhabituellement élevées. En fait, il n'est probablement pas possible d'établir une distinction entre adsorption et réaction chimique dans ces conditions. La chimie de la surface métallique est fortement influencée par cette couche interfaciale gaz-métal extrêmement mince, mais très stable, dans tous les effets ultérieurs d'adsorption et d'oxydation. Une série de réactions superficielles intermédiaires se produit dans cette couche à mesure que les conditions d'oxydation deviennent plus agresssives, lorsque la pression et la température augmentent.

Dans ce domaine, l'oxydation a été étudiée en fonction du temps, de la température et de la pression. Quelques-unes des courbes caractéristiques de la réaction pour des températures allant de — 195° C à 100° C sont reproduites dans la figure 9. Nous

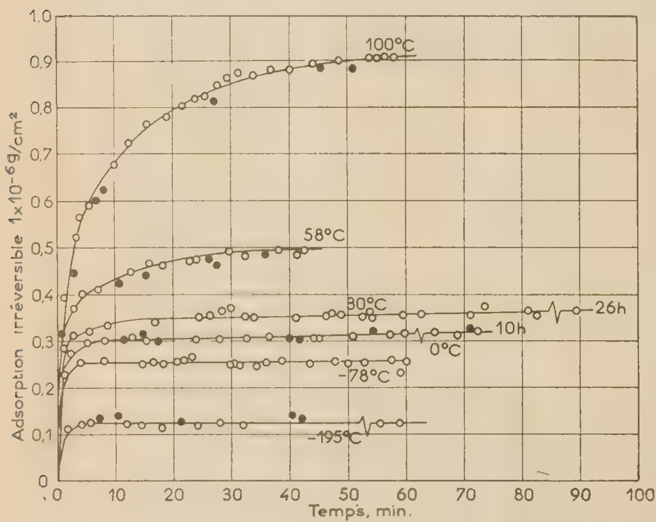


Fig. 9. — Adsorption irréversible de l'oxygène sur un acier inoxydable activé de type 304.

n'avons reporté ici que la composante irréversible de l'adsorption; c'est-à-dire la fraction qui ne peut être éliminée par deux pompages successifs, le premier à la température d'adsorption et le deuxième à 25° C. L'adsorption irréversible ne dépend pratiquement pas de la pression d'oxygène dans l'intervalle 1 à 300 mm de Hg, pendant les cent premières minutes de l'expérience. Elle a lieu en deux étapes : la première est rapide, et la deuxième se produit avec une vitesse beaucoup plus faible. En outre, on observe une composante réversible de l'adsorption qui est équivalente à celle que l'on peut prévoir sur la base d'une simple interaction physique avec la surface. Elle se produit rapidement et peut être complètement éliminée par traitement sous vide. Nous avons également obtenu des données concernant une estimation de la surface vraie pendant l'oxydation. Toutefois nous ne discuterons ici, ni la faible adsorption irréversible ni l'adsorption physique.

La forme des courbes de la figure 9 est à relier directement au mécanisme de l'adsorption irréversible rapide. Aux températures inférieures à 0° C, les conditions d'un état stable sont atteintes très rapidement et il n'existe pratiquement pas de stade d'adsorption lente. La cinétique de l'adsorption peut se représenter par l'équation logarithmique suivante :

$$x = a + b \log 1/t \qquad (2)$$

où x est la quantité adsorbée au bout du temps t et a et b, des constantes fonctions de la température. On interprète le mécanisme en admettant la formation de films uniformes, ultra-minces, pseudomorphes de la surface du métal sous-jacent et fortement influencés par elle. La nature de l'interaction avec l'oxygène dans ce stade est supposée analogue à celle caractéristique de la réaction sous vide aux mêmes températures. Toutefois, les quantités d'oxygène liées à la surface et mises en jeu dans l'adsorption sont égales ou jusqu'à dix fois supérieures à celles mises en jeu dans le cas du vide, selon les conditions expérimentales.

La cinétique de l'interaction de l'oxygène aux températures supérieures à 50° C se trouve représentée de façon plus précise par une expression parabolique du type suivant :

$$x^2 = at + b \qquad (3)$$

où x est encore la quantité adsorbée au bout du temps t et a et b des constantes fonctions de la température. Le mécanisme de la réaction dans ce domaine de température est manifestement différent de celui correspondant à l'équation (2) et correspond à un transport d'ions à travers la couche d'oxyde sous la dépendance de la diffusion. L'augmentation des inégalités superficielles et l'examen par micrographie électronique des films détachés du métal indiquent qu'il se produit également une recristallisation des oxydes superficiels. Les propriétés associées au mécanisme de croissance et à la structure des films formés dans ce domaine de température (entre 0 et 50° C) sont intermédaires entre celles des films formés à l'aide de l'un ou l'autre des mécanismes correspondants aux équations (2) et (3). Par suite des complications caractéristiques des propriétés du film formé sur les aciers inoxydables au voisinage de la température ordinaire, les différences de résultats obtenus par les divers chercheurs ne paraissent pas surprenantes.

Un effet d'interruption pour l'interaction de l'oxygène est caractéristique de l'équation (2), alors que l'on ne peut estimer qu'une valeur limite pour l'interaction de l'oxygène, d'après l'équation (3). La diffé-

rence dans les mécanismes se trouve également mise en évidence dans les énergies d'activation de la réaction. Le calcul de celles-ci donne environ 300 cal/mole pour l'équation (2), et environ

$$25\,000 \pm 2\,000 \text{ cal/mole}$$

pour l'équation (3). Ces valeurs sont calculées d'après l'équation d'ARRHENIUS pour les taux de réaction après une minute, en fonction de l'inverse de la température absolue (fig. 10). L'équation (2)

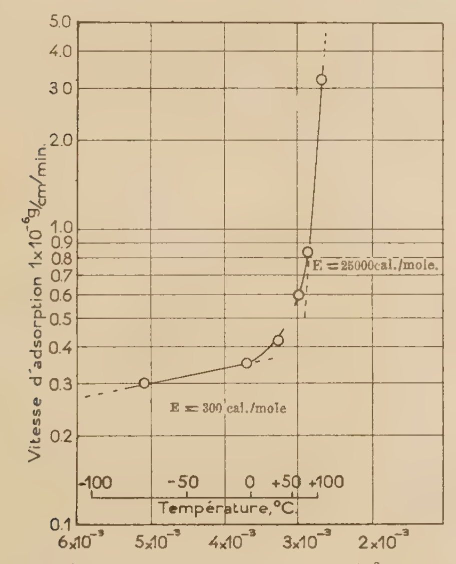


Fig. 10. — Variation avec la température de la vitesse d'adsorption irréversible de l'oxygène sur un acier inoxydable activé de type 304.

est pratiquement indépendante de la température dans l'intervalle — 100° à 0° C pour cette réaction, tandis que l'énergie d'activation correspondant à l'équation (3) est analogue à celle observée pour la croissance d'un film d'oxyde dans d'autres systèmes métal-oxygène à des températures élevées.

Les quantités d'oxygène adsorbées irréversiblement lorsqu'on a atteint le pseudo-équilibre (*) varient d'une manière très nette avec la température d'adsorption comme l'indiquent les isobares d'adsorption approchées reportées dans la figure 11. Les points expérimentaux sont reproductibles à plus ou moins 10 %, ce qui indique qu'ils représentent des valeurs caractéristiques pour une surface d'acier inoxydable qui a subi un traitement préalable convenable. Nous avons également indiqué un certain nombre de données correspondant à une atmosphère oxygène-vapeur d'eau pour montrer le rôle accélérateur de la vapeur d'eau sur l'oxydation à la température ordinaire.

On peut conclure qu'au moins une couche monomoléculaire se trouve adsorbée chimiquement de façon rapide et irréversible dans l'oxygène pur aux températures voisines de — 195° C sur une surface activée d'acier inoxydable. Aux températures un peu plus élevées mais en dessous de 0° C on a en plus une interaction supplémentaire irréversible de l'oxygène avec la surface. Celle-ci se produit avec une énergie d'activation extrêmement faible, mais par contre la chaleur de formation est presque aussi élevée que celle correspondant à la formation

(*) Nous parlons des valeurs indiquées comme correspondants à un pseudo-équilibre puisque l'augmentation d'adsorption correspondant au stade de faible adsorption n'est pas comprise.

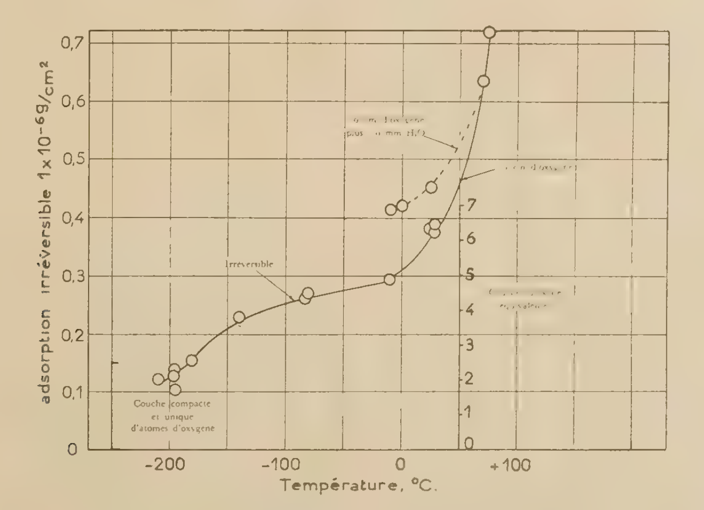


Fig. 11. — Variation avec la température de la valeur de l'adsorption irréversible de l'oxygène sur un acier inoxydable activé de type 304.

d'un oxyde métallique. Au-dessus de 0° C, il semble que l'on ait un début de conversion partielle de l'oxygène adsorbé en oxyde du métal. On commence à voir des développements appréciables de fins cristaux d'oxyde du métal aux températures voisines de 30° C. Aux températures plus élevées, la croissance du film se trouve accélérée et s'accompagne d'un arrêt du caractère pseudomorphe de la couche superficielle et on a commencement d'une recristallisation appréciable de l'oxyde de surface.

Il est important de déterminer les relations entre les films formés par oxydation en atmosphère humide et ceux formés dans les acides oxydants. Les compositions de ces deux types de films détachés du métal ont été déterminées. Elles sont résumées dans le tableau II pour quelques conditions types de traitement préalable et d'oxydation. On a trouvé que la composition est analogue pour ces deux types de films, excepté que la teneur en silicium est plus faible pour les films formés par oxydation en atmosphère humide dans la microbalance, comparativement à celle, par exemple, des films formés dans HNO_3. Ce résultat est en accord avec des observations antérieures (29) qui ont montré qu'un décapage acide et oxydant, suivi d'un traitement dans un mélange à 5 % d'HNO_3 et 0,5 % $K_2Cr_2O_7$ à 60° C, conduit à un enrichissement du film en silicium. L'enrichissement en Cr observé dans le cas de films plus épais (supérieurs à 100 Å) formés par oxydation gazeuse a été également observé ([28]) pour des films d'oxyde plus épais, formés dans les acides ou dans l'oxygène gazeux à haute température et dans des conditions d'oxydation plus poussée. Un enrichissement en éléments à faible teneur dans ces alliages comme le molybdène et le niodium a fait l'objet d'une autre publication détaillée ([28]) dans le cas des films ultra-minces formés à la surface des aciers inoxydables ayant subi des additions de ces éléments.

Les données précises concernant la composition des films de ce type fournissent une nouvelle base pour la création d'alliages possédant une résistance particulière à la corrosion et à l'oxydation. En outre, il a été possible de pénétrer le mécanisme de la passivité d'un acier inoxydable en solution acide en reliant les résultats d'adsorption de l'oxygène à des effets de passivité analogue à ceux décrits par Berwick et Evans ([3]) et par Johnson et Fontana ([20]). Ce travail fera l'objet d'une publication ultérieure ([31]).

Nous avons vu que les surfaces désoxydées d'aciers inoxydables sont très réactives vis-à-vis de l'oxygène et d'autres gaz à des températures aussi basses que — 195° C. De plus, l'adsorption de l'oxygène a un effet sur la passivité qui dépend aussi bien de la nature de son mécanisme que de l'étendue même de l'adsorption.

TABLEAU II

Composition des films d'oxyde étudiés dans la microbalance sous vide.

Traitement préalable	Traitement	γ/cm²	% Fe	% Cr	% Ni	% Si	% O(**)
1. Décapage acide	5 % HNO_3 — 0,5 % $K_2Cr_2O_7$ (***)	1,70	27,3	13,0	9,8	9,9	40,0
2. 5 % H_2SO_4	air filtré à 25° C	1,92	36,4	10,3	9,3	4,4	39,6
3. Décapage acide	air filtré à 25° C	1,62	23,2	16,2	1,2	11,5	41,9
4. Activation	oxygène sec à 25° C	1,26	32,0	16,2	5,0	2,8	42,7
5. Activation	oxygène humide à 25° C (***)	1,43	33,7	18,0	6,2	3,2	37,5
6. Activation	Oxygène sec à 25° C et 5 % H_2SO_4 (****)	3,10	25,0	26,1	10,2	2,5	33,1
7. Activation	Oxygène sec à 100° C	8,50	20,1	37,2	6,6	1,0	35,1
8. Activation	aucun	moins de 0,02	Echantillon trop petit pour l'analyse				

(*) = 1 × 10^{-6} g.
(*) Échantillons N°s 4-8 préparés dans la microbalance sous vide. Données sur les d'après Ech. N°s 1-3 les références (28-29).
(**) Déterminé par différence
(***) Un film non chauffé contient environ 30 % d'eau.
(****) Un film non chauffé contient environ 10 % d'eau.

C. — Décarburation.

Nous avons étudié la réaction de décarburation d'une façon assez détaillée, non seulement parce qu'elle est une technique utile pour préparer une surface, mais encore par suite de son grand intérêt dans le cas de la métallurgie de surface. On a étudié en particulier l'influence de facteurs, comme le temps, la température, la concentration et l'épaisseur du film d'oxyde sur la cinétique de la réaction.

Les résultats concernant la stabilité thermochimique des oxydes à la surface des aciers inoxydables aux températures élevées en relation avec la réaction de décarburation (conf. équation 1),

sont reportées dans la figure 12. Les valeurs indiquées par les courbes ont été calculées par la méthode de tion, la teneur en carbone a été réduite de 85 %. Les données fournies par la microbalance sont en

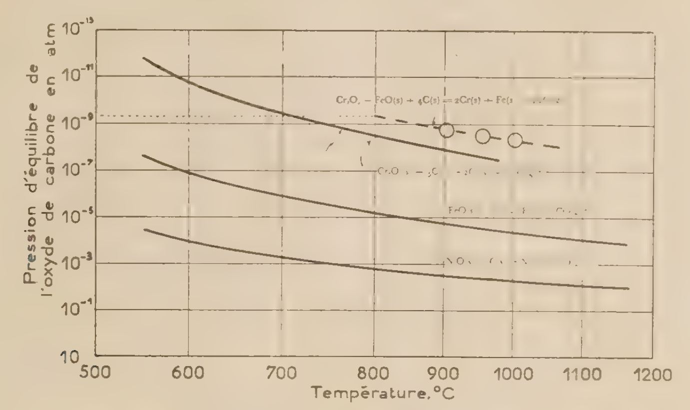


Fig. 12. — Variation avec la température de la pression d'oxyde de carbone correspondant aux conditions d'équilibre (concentration en C dans le métal : 0,25 mole %).

Gulbransen [15]. On peut observer que les trois oxydes correspondants seront réduits à des températures supérieures à 700° C et pour des pressions d'oxyde de carbone de 5.10^{-10} atmosphères ou inférieures. Les oxydes de type spinelle sur les aciers inoxydables sont un peu plus stables, comme l'indique la courbe dont les points déterminés expérimentalement sont représentés par des cercles. NiO peut être substitué à FeO jusqu'à 10 moles % sans qu'il y ait modification appréciable des données de la figure 12.

Alors que l'effet de la décarburation est bien connu la possibilité d'éliminer le carbone par cette réaction en partant de sections minces d'acier inoxydable n'est pas admise de façon aussi générale. La perte

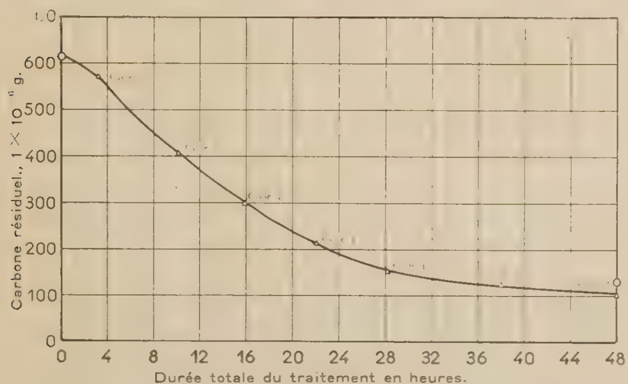


Fig. 13. — Décarburation progressive d'un acier inoxydable de type 304 à 965° C.

en carbone dans une feuille d'acier inoxydable A.I.S.I. type 304 (épaisseur : 0,3 mm) est reportée dans la figure 13. Après 6 cycles d'oxydation-réduction, la teneur en carbone a été réduite de 85 %. Les données fournies par la microbalance sont en bon accord avec les données analytiques et indiquent qu'il est possible de suivre de cette façon la vitesse de réaction avec précision. La vitesse de décarburation est très sensible à la teneur en carbone à 965° C et diminue rapidement à mesure que celle-ci décroît en dessous de 0,06 % comme le montre la pente de la courbe correspondant aux cycles successifs de décarburation de la figure 13. La réaction de décarburation d'un acier inoxydable se produit en deux étapes : Une réaction rapide et une réaction lente. Ceci est tout à fait analogue aux résultats obtenus par Gulbransen [18] dans le cas d'un alliage à 80 % de Ni et 20 % de Cr. En plus de la réaction rapide qui élimine pratiquement tout le film de surface, on observe également une vitesse de décarburation beaucoup plus faible à la fin de cette première étape. Cette vitesse, indépendante de la température dans le domaine de température considéré, a été attribuée à une réduction relativement lente des inclusions d'oxyde dans le métal au voisinage de la surface. En ce qui concerne l'utilisation de la décarburation comme technique de préparation de la surface, il est à noter que la quantité de carbone nécessaire pour éliminer un film d'oxyde ultra-mince est pratiquement négligeable. Par exemple, la réduction d'un film d'oxyde de 50 Å nécessiterait 1.10^{-6} g de carbone par cm².

La dépendance de la réaction à l'égard de la température a été mesurée afin de calculer son énergie d'activation. Les données concernant la vitesse de décarburation pour un domaine de température de 850° C jusqu'à 1 000° C et correspondant à l'élimination d'un film d'oxyde de 80 Å d'épaisseur ont été reportées selon la méthode d'Arrhenius dans

la figure 14. Les constantes de vitesses ont été supposées inversement proportionnelles au temps nécessaire à l'élimination de la moitié du

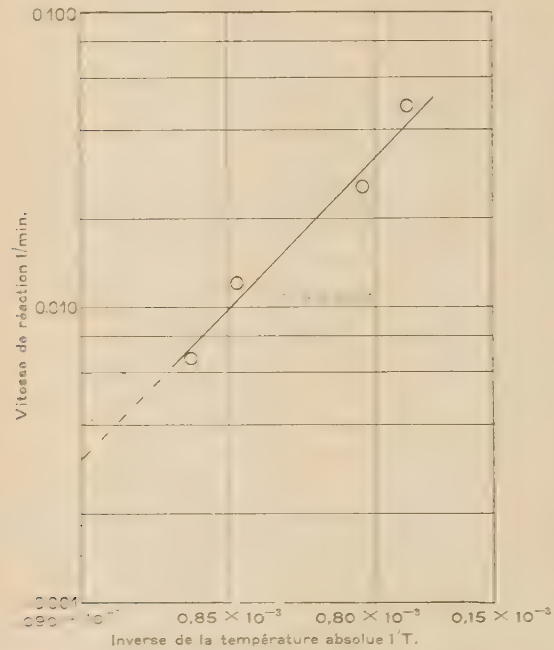


Fig. 14. — Variation avec la température de la vitesse de décarburation d'un acier inoxydable de type 304.

film d'oxyde initial. Ceci donne une énergie d'activation approchée pour la décarburation, égale à 94 400 ± 1 500 cal/mole. Cette valeur est considérablement plus élevée que celle que l'on a calculée pour la diffusion du carbone, dans l'acier inoxydable ce qui indique que la diffusion du carbone vers la surface n'est pas le phénomène responsable de la vitesse de la réaction. Ceci est en accord avec le travail de Gulbransen [18] sur l'alliage à 80 % de Ni, et 20 % de Cr.

Finalement, il était intéressant de rechercher l'influence de l'épaisseur du film sur la vitesse et l'étendue de la réaction de désoxydation. La vitesse de décarburation pour trois concentrations superficielles en oxygène différentes sont reportées dans la figure 15. Le fait que la vitesse de désoxydation est plus sensible à l'épaisseur du film, d'un facteur voisin de 10 (depuis 40 jusqu'à 200 Å), qu'au contenu en carbone dans l'alliage (entre 0,10 et 0,06 % en poids), montre que le phénomène déterminant la vitesse est probablement une réaction d'interface à la surface gaz-métal. Le temps nécessaire pour une désoxydation complète de ces films diminue également d'une façon considérable en fonction de l'épaisseur, ce qui montre qu'un traitement de décarburation de 90 mn à 965° C permettra une élimination complète des films d'oxyde dans le domaine des films ultra-minces.

En résumé les mesures concernant l'équilibre de décarburation ont été utilisées pour calculer la stabilité à haute température d'un oxyde de type spinelle formé sur un acier inoxydable. Un certain nombre de facteurs influençant la cinétique de la décarburation ont été évalués. On a montré qu'un traitement préalable d'un acier inoxydable à haute température et dans un vide poussé permet d'obtenir des surfaces relativement exemptes d'impuretés et de haute réactivité chimique.

V. — CONCLUSIONS

On peut récapituler les résultats les plus importants de cette étude sous les trois rubriques suivantes :

A. — Caractérisation à la surface.

Des surfaces d'acier inoxydables A.I.S.I. (type 304) sans oxyde et suffisamment reproductibles pour des études précises d'adsorption ont été préparées dans une microbalance sous vide au moyen d'une désoxydation contrôlée à 965° C.

La réductibilité à haute température des oxydes correspondants a été étudiée en suivant la cinétique et la thermochimie de la réaction de décarburation. De plus, l'influence des réactions de surface dans des atmosphères gazeuses sur la structure superficielle a été reliée aux données d'adsorption et aux résultats obtenus par micrographie électronique sur les films d'oxyde détachés du métal.

B. — Adsorption de l'oxygène et passivité.

L'adsorption chimique de l'oxygène se produit sur les surfaces désoxydées d'un acier inoxydable à une température aussi basse que — 195° C avec une énergie d'activation extrêmement faible et une forte chaleur d'adsorption. L'étendue et le mécanisme de l'adsorption varient d'une manière significative dans sa cinétique et les propriétés des surfaces mises en jeu, à mesure que la température d'adsorption augmente, entre — 195° et 100° C.

L'adsorption activée d'oxygène humide ou sec, équivalente à la formation de quatre ou cinq couches d'oxyde, permet de délimiter avec précision l'existence de la passivité. Bien que l'adsorption chimique

d'une couche monoatomique d'oxygène soit un cas présents sous forme de faibles additions, comme le

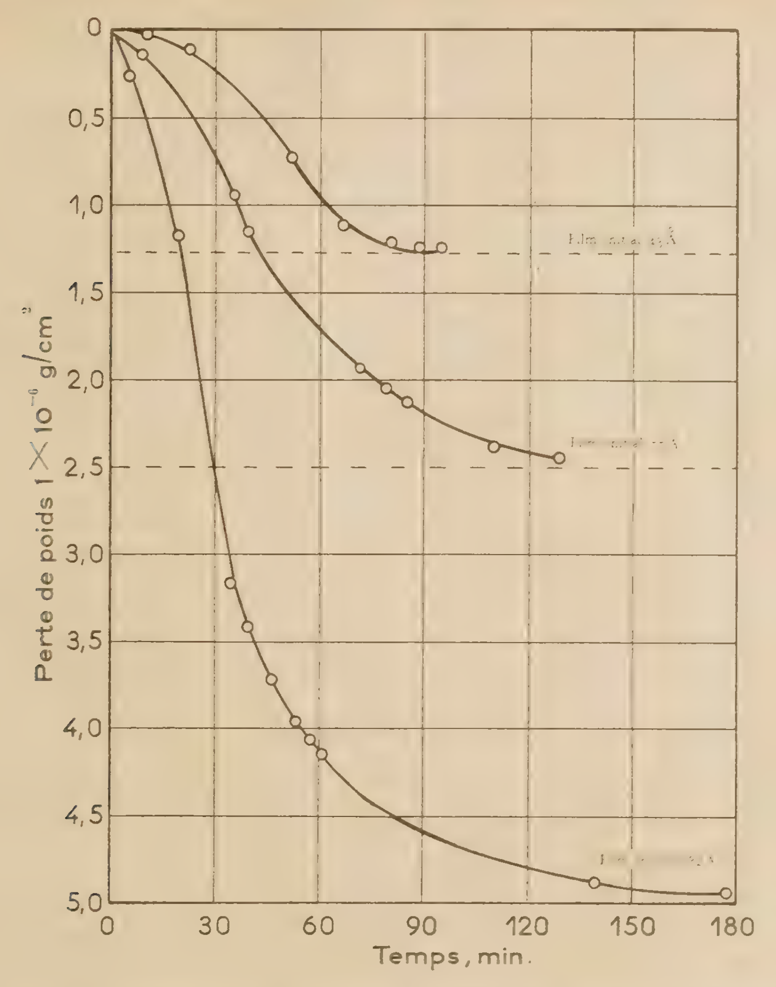


Fig. 15. — Effet de l'épaisseur du film d'oxyde sur la décarburation d'un acier inoxydable de type 304.

fréquent, elle n'apparaît pas comme un critère convenable de la passivité.

C. — Caractères des films d'oxyde détachés du métal.

La composition et la structure des films d'oxyde formés par oxydation gazeuse dans la microbalance sous vide ressemblent à celle des films formés dans les acides oxydants chauds.

L'introduction de l'eau dans les films renforce la propriété de la surface de se passiver elle-même par adsorption d'oxygène. Dans certains alliages inoxydables austénitiques on a pu constater un enrichissement significatif de la surface en éléments silicium, le molybdène et le niobium. Cet enrichissement correspond à des propriétés de passivité plus importantes pour les films ultra-minces correspondants.

REMERCIEMENTS

Notre programme d'étude de surface, concernant les acier inoxydables au laboratoire de Recherches du Génie Chimique est basé sur les recherches initiales de N.A. Nielsen et E.M. Mahla. L'auteur leur est grandement redevable ainsi qu'à d'autres de ses collègues, H.V. Mc Gonigal et L.E. Haley, qui

ont beaucoup contribué à la partie microanalytique de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. H. Armbruster et J. B. Austin. — *J. Am. Chem Soc.*, 1944, **66**, 159.
(2) M. H. Armbruster et J. B. Austin. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1347.
(3) I. D. G. Berwick et U. R. Evans. — *J. Applied Chem.*, 1952, **2**, 576.
(4) O. Beeck. — « Advances in Catalysis, » Vol. II, p. 157, New-York, N. Y., *Academic Press*, 1950.
(5) S. Brunauer, « The Adsorption of Gases and Vapors » Princeton, N. J., *Princeton University Press*, 1943.
(6) R. Burstein, N. Shumilova et K. Golbert. — *Acta Physiochim. U.S.S.R.*, 1946, **21**, 2.
(7) R. W. Dayton. — *Rensselar Polytechnic Inst. Bull.* N° 41, 3, 1933.
(8) U. R. Evans. — « Metallic Corrosion, Passivity and Protection, » p. 26, New-York, N. Y., *Arnold Publishing Company*, 1946.
(9) U. R. Evans et J. Stockdale. — *J. Chem. Soc.*, 1929, 2651.
(10) P. H. Emmett. — « Pittsburgh Conference on Surface Reactions, » Pittsburgh, Pa., *Corrosion Publishing Co.*. 1948.
(11) P. H. Emmett, S. J. Brunauer et E. Teller. — *J. Am. Chem. Soc* , 1938, **60**, 309.
(12) M. G. Fontana. — *Corrosion*, 1947, **3**, 567.
(13) M. G. Fontana et F. H. Beck. — *Metal Progress*, 1947, **51**, 939.
(14) H. C. Gatos et H. H. Uhlig. — *Trans. Electrochem. Soc.* 1952, **99**, 250.
(15) E. A. Gulbransen. — « Advances in Catalysis, » vol. V. p. 125, New-York, N. Y., *Academic Press*, 1953.
(16) E. A. Gulbransen, W. R. Mc Millan et K. F. Andrew, — *J. Metals*, 1954, p. 1027, Sept.
(17) E. A. Gulbransen, R. T. Phelps et J. W. Hickman. — *Ind. Eng. Chem.*, 1946, **18**, 391, 640.
(18) E. A. Gulbransen, W. S. Wysong et K. F. Andrew. — *Trans. Am. Inst. Mining and Met. Engrs.*, 1949, **185**, 515.
(19) V. C. F. Holm. — *J. Research, U.S. Bur. Standards* 1942, **28**, 569.
(20) R. Johnson. — *Doctoral Dissertation*, Ohio State University, Colombus, Ohio, 1954.
(21) K. K. Kelley. — *U. S. Bur. Mines Bull.*, N° 383, 1935
(22) O Kubaschewski et B. E. Hopkins. — « Oxidation of Metals and Alloys, » New-York, N. Y., *Academic Press*, 1953.
(23) I. Langmuir. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1916, **29**, 260.
(24) E. M. Mahla et N. A. Nielsen. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1948, **93**, 1.
(25) H. H. Podgurski. — Communication privée.
(26) T. N. Rhodin. — « Advances in Catalysis, » vol. V, p. 50, New-York, N. Y., *Academic Press*, 1953.
(27) T. N. Rhodin. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4343.
(28) T. N. Rhodin. — *Corrosion*, 1956, **12**, 1.
(29) T. N. Rhodin. — *Ann. N. Y. Acad. Science*, 1954, **58**, 855.
(30) T. N. Rhodin. — *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 1857.
(31) T. N. Rhodin. — *J. Electrochem. Soc.*, (sous presse), 1956.
(32) E. K. Rideal et B. M. W. Trapnell. — *Proc. Royal Soc.*, 1935, **A 152**, 455.
(33) R. Speiser, F. H. Beck, M. G. Fontana et E. N. Lassettre. — *J. Chem. Physics*, 1950, **18**, 772.
(34) H. H. Uhlig. — « Metal Interfaces, » p. 312, Cleveland, Ohio, *American Society for Metals*, 1952.
(35) H. H. Uhlig. — Corrosion Handbook, New-York, N. Y., *J. Wiley and Sons*, 1951.
(36) H. H. Uhlig et S. S. Lord. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1953, **100**, 216.
(37) W. H. J. Vernon. — « Pittsburgh Conference on Surface Reactions, » p. 135, Pittsburgh, Pa., *Corrosion Publishing Company*, 1948.
(38) W. H. J. Vernon, F. Wormwell et T. J. Nurse. — *J. Iron Steel Inst.*, 1944, **150**, 81.

DISCUSSION

G. Chaudron. — Je voulais demander au Docteur Rhodin de bien vouloir préciser la signification du schéma qui résume le mécanisme du dernier processus d'oxydation.

T. N. Rhodin. — Il existe deux preuves expérimentales du passage de l'état non cristallisé à l'état cristallisé pour des films ultra minces. Les données concernant l'irrégularité de la surface dans la figure 7 du texte indiquent une augmentation importante de la surface au cours du chauffage du film dans l'oxygène au voisinage de 300° C. D'autre part, les micrographies électroniques relatives aux deux types de films d'oxyde détachés du métal et correspondant à la figure 2 dans le texte illustrent également le contraste qui existe entre la structure amorphe d'un film d'oxyde de type 1 et la nature cristalline d'un film d'oxyde de type 2. Les données correspondantes de la diffraction électronique indiquent qu'un film d'oxyde 1 n'est pas cristallisé et par contre qu'un film d'oxyde type 2 possède une structure spinelle, cubique à faces centrées, bien définie.

G. Schay. — Est-ce que l'adsorption de l'oxygène à — 195° est vraiment exclusivement physique, c'est-à-dire réversible, ou y a-t-il également un résidu irréversible à cette température?

T. N. Rhodin. — La composante irréversible de l'adsorption est relative à l'adsorption de l'oxygène exprimée en 10^{-6}g par cm^3, qui n'est pas éliminée par mise sous vide du système lorsque l'échantillon est maintenu tout d'abord à la température d'adsorption et ensuite à 25° C. L'adsorption physique se produisait également à plus basse température et dans tous ces cas l'adsorption totale a subi une correction de cette composante réversible afin d'obtenir la valeur de la composante relative à l'adsorption irréversible (voir le texte page 82 et la fig. 9 du mémoire). Les données concernant l'adsorption irréversible de l'oxygène aux températures inférieures à 0° C se rapportent à la valeur d'équilibre, tandis que les données concernant l'adsorption irréversible de l'oxygène au-dessus de 0° C représentent les valeurs de régime quasi permanent par suite de la nature de la cinétique d'adsorption dans ce domaine de température.

E. A. Gulbransen. — Pourriez-vous préciser les résultats de votre étude par diffraction électronique de ces films minces d'oxyde?

T. N. Rhodin. — Les diagrammes de diffraction électronique par transmission effectués sur des films d'oxyde détachés du métal, caractérisés par une structure amorphe (épaisseur voisine de 30 Å), présentent des anneaux diffus caractéristiques d'un produit non cristallisé.

Les diagrammes correspondant aux films recristallisés plus épais (d'environ 300 Å) présentent des anneaux fins continus caractéristiques d'un produit polycristallin. La structure était une structure du type spinelle en épitaxie avec le support sous jacent cubique à faces centrées.

M. Leu. — Vous avez indiqué dans votre mémoire l'influence de l'addition de traces d'eau sur la croissance d'un film d'oxyde. Dans l'oxygène pur la croissance du film suit une équation logarithmique, dans le cas de présence de traces d'eau une équation parabolique. Dans le premier cas, le film est amorphe. Est-ce que les traces d'eau favorisent la formation d'un film cristallisé à cette température?

T. N. Rhodin. — Les traces d'eau dans l'atmosphère d'oxygène accélèrent considérablement la vitesse d'oxydation et abaissent d'environ 30° C la température de passage du mécanisme de croissance du film suivant la loi logarithmique au mécanisme de croissance à loi parabolique.

La présence d'eau influence aussi considérablement la structure et la composition du film en provoquant un enrichissement substantiel en H_2O et SiO_2 dans les films ultra-minces. Les films ultra-minces préparés dans l'oxygène très bien desséché ne sont pas caractérisés par les mêmes propriétés (qui sont celles d'un gel) que dans le cas de l'oxydation de l'oxygène humide. La présence de H_2O et SiO_2 tend à faire rétrograder la recristallisation des films d'oxyde ultra-minces.

L. D'Or. — La mention faite par le Dr Rhodin du caractère de chimisorption de l'interaction entre le fer et l'azote à — 196° C est intéressante. Ce caractère paraît commun aux métaux de transition qui contiennent des bandes *d* incomplètes. Ainsi que j'ai eu l'occasion de l'indiquer dans ma communication, il semble qu'il s'agisse d'une interaction entre les électrons π de la molécule d'azote et les orbitales *d* du métal.

T. N. Rhodin. — L'adsorption chimique à — 195° C de l'azote sur une surface très propre d'un alliage à base de fer est un effet extrêmement important. Il est intéressant de savoir qu'un phénomène analogue a été également observé par d'autres auteurs. Cet effet est également rapporté par O. Beeck pour des films de fer fraîchement obtenus par évaporation (voir *Advances in catalysis*, vol. 2, 1950, Academic Press. N.-Y.)

ACTION DE FAISCEAUX IONIQUES SUR DES SURFACES CRISTALLINES

par W. J. MOORE, C. D. O'BRIAIN, et A. LINDNER

(Department of Chemistry, Indiana University)

(Manuscrit reçu le 28-2-1956*)*

(Traduit par Y. JEANNIN)

SOMMAIRE

On a dessiné et construit un appareil pour l'étude de l'interaction entre les ions gazeux et les surfaces cristallines solides. En utilisant une source de fréquence hertzienne d'ions hydrogène, l'appareil fournit un courant moyen de 10 μA d'ions monocinétiques sous 1 000 à 10 000 V pour une cible de 10 mm² de surface. A plus basse énergie, les intensités utilisables décroissent. Les techniques de traceurs radioactifs appropriés permettent de se faire une idée détaillée du processus élémentaire de pulvérisation cathodique.

Dans presque toutes les études publiées sur les réactions en phase gazeuse homogène ou hétérogène, le processus réactionnel a été suivi dans des conditions isothermes. On étudie alors les vitesses de réaction observées au moyen de la théorie cinétique des gaz, ou de la mécanique statistique, en fonction de la distribution de Boltzmann des énergies des molécules entrant en réaction. Un tel procédé convenablement appliqué permet de comprendre le comportement cinétique moyen d'un groupe de molécules. Toutefois, les détails plus fins du mécanisme sont habituellement masqués par le phénomène moyen.

L'étude des mécanismes de réaction serait simplifiée si l'on pouvait imaginer des systèmes dans lesquels les énergies et les directions des atomes ou molécules entrant en réaction ne seraient pas distribuées suivant un large domaine mais resserrées dans un intervalle étroit. Ceci n'est pas simple, quand ce sont des atomes ou des molécules qui réagissent, puisqu'il est difficile d'obtenir d'intenses faisceaux de particules non chargées. Les filtres mécaniques de vitesse sont encombrants et les dispositifs de focalisation sont d'un emploi limité (1). Même sans choix d'une vitesse, les effets directionnels peuvent être étudiés dans les interactions chimiques de faisceaux atomiques et moléculaires, l'élégant travail de Taylor et Datz l'a montré (2).

Le problème n'est pas si difficile quand au moins l'un des corps réagissant est un ion simple. Des physiciens ont étudié expérimentalement les mécanismes des réactions ioniques et électroniques depuis de nombreuses années au cours de leur travail sur la conductibilité de l'électricité dans des gaz (3). Avec les espèces non ioniques, tel un gaz, l'étendue des différentes formes d'interaction ion-molécule a été déterminée avec des ions d'énergie bien définie. Les sections efficaces dans la dispersion élastique, l'excitation, l'ionisation, et l'échange de charge en fonction du type d'ion et des énergies ont été mesurés avec une extrême précision (4). Il y a une bibliographie abondante sur les phénomènes associés aux interactions ion-solide. Dans la majorité des cas les solides étaient des métaux, et les études principales ont porté sur l'émission électronique secondaire et sur la pulvérisation cathodique. Malheureusement, la plupart de ces expériences de début, quoique d'une grande importance pratique, sont d'un faible secours pour déterminer les mécanismes d'interaction solide-ion. Les constituants de la cible et du collecteur avaient été placés tout près des points de décharge, dans des gaz sous une pression de plusieurs millimètres. Par conséquent il fallait que la plupart des ions atteignant la cible aient des énergies différant considérablement de celles dues à la chute cathodique dans le tube (5). Les combinaisons ion-métal avaient été choisies en vue d'une application pratique des résultats aux tubes à vide, à la technologie des redresseurs, et de la lumière électrique. Ici, une émission électronique secondaire est quelquefois une propriété que l'on recherche, mais la pulvérisation cathodique est toujours un ennui. La plupart des métaux connus ont été bombardés par des ions de gaz rares, des ions Hg^+, quelques-uns avec O_2^+, N_2^+ et des ions métalliques alcalins, et un petit nombre avec des protons et des molécules d'hydrogène ionisées. Les études de systèmes d'un intérêt plus direct pour les chimistes, ceux dans lesquels une réaction chimique entre l'ion bombardant et la cible est possible, n'ont été l'objet que d'une attention limitée.

Si des ions autres que ceux des gaz rares ont été utilisés, en particulier H^+ et H_2^+, on a observé des effets chimiques aisément reconnus. Le caractère du dépôt de pulvérisation, la basse énergie des ions pour laquelle cette pulvérisation a lieu et la relation

géométrique entre la cible et le dépôt sont tout à fait différents des dépôts de métaux dus à la pulvérisation d'ions de gaz rares. Il y a probablement deux raisons pour lesquelles les chimistes n'ont pas été attirés dans ce domaine. La première, et la plus importante, est que les faisceaux d'ions monocinétiques d'une intensité suffisante pour provoquer des effets chimiques mesurables en un temps raisonnable n'ont pas été faciles à obtenir jusqu'à ces dernières années. La seconde est que des films d'oxyde métallique obtenus par pulvérisation sont devenus importants par leurs emplois électrique et optique seulement dans cette dernière décade [6]. Le développement des sources d'ions d'intensité élevée, en particulier des sources de protons et de deutons, pour les accélérateurs linéaires et les cyclotrons, en liaison avec l'utilisation des isotopes radioactifs doit donner une rapide extension à notre connaissance dans ce domaine.

Appareillage.

Un appareillage produisant des faisceaux intenses d'ions monocinétiques H^+, H_2^+, H_3^+, D^+, D_2^+, D_3^+ fournit des énergies pouvant varier entre 200 et 12 000 V. On l'utilise pour étudier les réactions entre ces ions et des composés cristallins stables de métaux avec des éléments non métalliques. Les premières expériences furent faites avec de l'oxyde cuivreux et du sulfure d'argent. On a choisi l'oxyde cuivreux parce qu'on peut facilement préparer des films fins sur un support en cuivre et que la vitesse de réduction du film peut être suivie par des changements dans les couleurs d'interférence. On a choisi le sulfure d'argent à cause des propriétés des isotopes radioactifs de l'argent et du soufre : ils ont une longue période et ils émettent des rayonnements que l'on peut facilement distinguer.

A moins que l'on ait une source qui ne produise que des ions monocinétiques d'une seule espèce, un appareil pour l'étude des réactions ion-solide doit comporter 3 parties : une source d'ions, un analyseur d'énergie et un bloc cible-collecteur. Il est donc analogue au spectrographe de masse usuel. Toutefois, à cause des courants comparativement grands (10^{-4} ampère) nécessaires pour les expériences de pulvérisation, les détails de construction sont tout à fait différents.

Le simple spectrographe de masse focalisant habituel utilise une source d'ions à impact d'électrons qui fournit des courants de l'ordre de 10^{-8} A. La section et la forme du faisceau allant de la source à la cible, en traversant l'analyseur magnétique, est déterminée presque entièrement par la géométrie des fentes et des électrodes accélératrices de la source d'ions, ainsi que par la forme et la position du champ magnétique. Les densités de courant sont si faibles que la charge d'espace environnant le faisceau a un effet plus petit sur la focalisation que les autres aberrations de l'optique ionique. Et même si cette aberration devient importante (à 10^{-6} A) il est possible de corriger ce défaut de focalisation en plaçant la cible plus loin de la source. Avec des courants plus grands, dans des systèmes à vide très poussé, il n'y a pas de moyen pratique d'utiliser les propriétés focalisantes du champ magnétique. Même s'il était possible de neutraliser la charge d'espace, la focalisation magnétique offre le désavantage supplémentaire de donner d'un point de la source une image linéaire. Ce n'est pas une objection dans un appareil où l'on mesure des rapports isotopiques, mais c'est un inconvénient quand l'appareil doit être utilisé pour bombarder une cible avec des faisceaux à forte densité de courant.

Par conséquent, les dispositions les plus adaptées à l'obtention d'ions monocinétiques d'une seule espèce à partir d'une source de forte intensité sont de faire passer le faisceau venant de la source dans des parties séparées : la focalisation et l'analyse. Ceci peut être réalisé en plaçant sur le trajet du faisceau une lentille électrostatique avant l'analyseur magnétique [7].

Un étage de focalisation électrostatique a l'avantage d'accélérer les ions, si bien que la charge spatiale environnante devient moins importante. Les effets de la charge d'espace sur la géométrie du faisceau ne sont évidemment pas totalement éliminés, mais ils peuvent être facilement contrôlés en réglant le voltage de la lentille sans déplacer ni la cible ni la source. Ceci est à la base du projet du présent appareil représenté schématiquement (fig. 1).

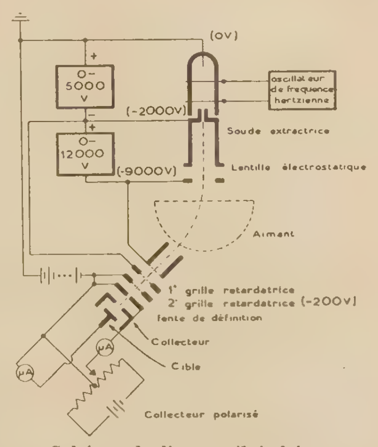


Fig. 1. — Schéma de l'appareil à faisceaux d'ions.

Deux sources d'ions de fréquence hertzienne ont été utilisées : l'une, imaginée par Moak, Reese et Good [8], et l'autre, modification de la précédente construite dans notre laboratoire. Ces deux sources

sont dessinées figures 2 A et 2 B. La source MRG (Moak, Reese et Good) est entièrement faite en pyrex puisqu'on a montré que ce verre est un mauvais catalyseur de la recombinaison des protons. L'autre source, au lieu d'avoir une base moulée, est ajustée sur un manchon en verre démontable qui protège la sonde extractrice en laiton recouvert de chrome de l'atmosphère ionisée. En d'autres termes, la source peut être soudée directement à la sonde extractrice, puisqu'elle est ajustée avec un joint Kovar au verre,

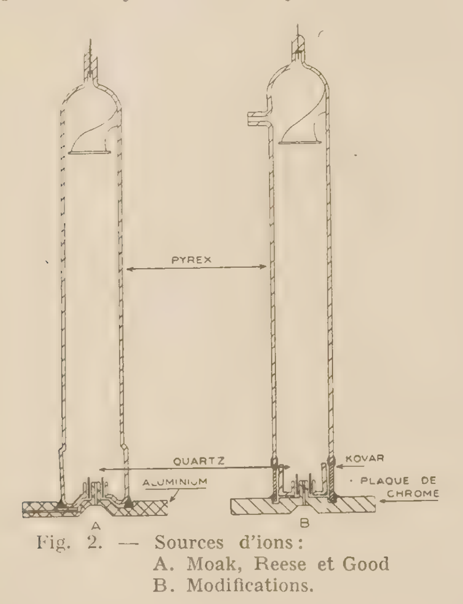


Fig. 2. — Sources d'ions :
A. Moak, Reese et Good
B. Modifications.

évitant ainsi une connexion nécessaire en cire dans la source MRG.

On alimente les deux sources en hydrogène, l'une par un trou étroit percé dans la sonde extractrice en aluminium de la source MRG, ou par un bras latéral placé en haut de la source modifiée. Le débit est contrôlé par un filtre en palladium chauffé à différentes températures par une spirale en nichrome. Pour avoir une bonne stabilité, la bobine est chauffée par une batterie d'accumulateurs. La fréquence hertzienne nécessaire pour maintenir l'ionisation de l'atmosphère vient d'un simple oscillateur de 600 W non stabilisé d'une fréquence de 100 mégacycles couplés par capacité à la source. Un oscillateur non stabilisé est suffisant puisque la densité d'ions dans l'atmosphère est presque indépendante de la fréquence quand celle-ci est supérieure à 20 mégacycles. Il n'y a pas de méthode simple pour déterminer la consommation en puissance; cependant, à partir de la chaleur dégagée, elle est évaluée à 50 W environ.

Par suite de la géométrie de la sonde et du bouclier en quartz, le mélange d'ions est extrait de l'atmosphère et partiellement focalisé par la charge spatiale pour passer dans la sonde par un étroit orifice. Il y a deux raisons pour lesquelles cet orifice doit être aussi long et aussi étroit que possible, tout en maintenant un courant élevé à la sortie de la source. En premier lieu, la charge d'espace focalisante ne s'exercera qu'à cet orifice et en second lieu, la pression d'hydrogène dans la source doit être de plusieurs microns pour que le fonctionnement soit efficace. Cette pression doit être maintenue; cependant la pression de gaz résiduel dans le reste de l'appareillage doit être aussi faible que possible pour prévenir une perte d'ions du faisceau allant de la source à la cible. Plus l'orifice sera long et étroit, plus le maintien de la différence de pression sera facile.

Les spectres d'ions des deux sources sont comparés

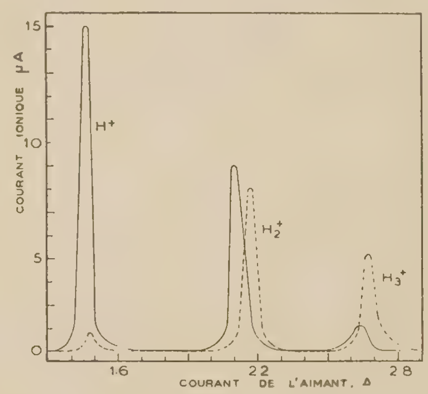


Fig. 3. — Comparaison des ions fournis par la source MRG (trait plein) et par la source MRG modifiée (trait pointillé).

figure 3. La source MRG a été utilisée quand on

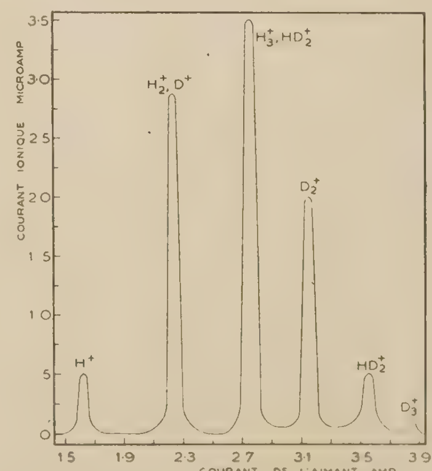


Fig. 4. — Spectres d'ions de la source modifiée MRG avec le mélange hydrogène-deutérium.

avait besoin d'ions H^+ ou H^+ et la source modifiée pour des ions H_2^+ ou H_3^+. La figure 4 montre le

spectre de la source modifiée utilisant un mélange gazeux de 61,5 % d'hydrogène et 38,5 % de deutérium. La variété des différents ions offre un nombre convenable de réactions pour l'étude des effets des ions hydrogène à la surface des solides.

Pour maintenir la pression résiduelle aussi basse que possible, une pompe à diffusion d'huile, sans piège, est reliée par un tube en laiton de 40 cm de long et 7,5 cm de diamètre au côté du cylindre contenant la lentille électrostatique. La pompe a un débit de 250 l/sec et elle est capable de maintenir un vide de 5.10^{-5} mm Hg dans le système malgré l'arrivée d'hydrogène de la source. Le système est partiellement protégé de la contamination d'huile de la pompe à diffusion par une chicane refroidie à l'eau placée entre la pompe et le robinet d'arrêt principal; ceci réduit la vitesse de pompage, mais c'est nécessaire.

Venant de la source, les ions pénètrent dans la première électrode, lentille simple à double ouverture. Les ouvertures ont 2 cm de diamètre et sont séparées par un intervalle de 6 cm; cette lentille a été choisie entre plusieurs types pour deux raisons: d'abord, elle a une plus courte distance focale pour des rapports de voltage donnés, que la plupart des autres systèmes; ensuite sa forme ouverte est un avantage car une vitesse de pompage élevée est nécessaire. Le courant ionique total arrivant sur un orifice de 10 mm² situé à 50 cm de la source est de 150 μA si le potentiel extracteur est — 2 000 V et le potentiel de focalisation — 9 000 V.

Après passage au travers de la lentille, le faisceau pénètre entre les pôles d'un aimant semi-circulaire ayant un entrefer de 3,81 cm. Le faisceau est alors résolu en ses composantes, H^+, H_2^+, H_3^+. La composante requise est déviée suffisamment pour sortir du champ magnétique suivant un angle de 45° avec la verticale. En réglant le champ magnétique (1 000 à 5 000 gauss), le voltage d'extraction et le voltage de focalisation, le faisceau résolu est conduit à son foyer à une certaine distance du bord de l'aimant. L'énergie des ions peut varier entre 5 000 et 12 000 V.

On doit mentionner que la section du faisceau à la position du foyer optimum n'est pas circulaire. Quand on l'observe sur un écran fluorescent, on la voit sous la forme d'un ovale presque parfait qui se contracte suivant une ligne élargie au foyer exact. La surface illuminée par la focalisation la plus fine n'est pas supérieure à 3 mm².

Comme nous sommes intéressés par les effets chimiques des ions ayant des énergies plus faibles que celles ainsi obtenues, il est nécessaire que les ions sélectionnés traversent un étage retardateur. Le premier essai, utilisant deux lentilles à double cylindre à ouverture étroite, fut un échec. Les lentilles étaient trop longues et, pendant le temps mis par le faisceau pour atteindre la cible, l'élargissement dû à la charge d'espace était trop grand pour une bonne utilisation du faisceau. En outre la difficulté d'alignement des lentilles avec l'axe du faisceau les rendait peu convenables pour le retardement des ions. Un second essai, utilisant des grilles à larges mailles peu espacées les unes des autres, fut plus satisfaisant, bien que l'intensité du faisceau décrût par suite des chocs entre les ions et les fils. Il est possible d'obtenir des courants de 8 microampères pour une surface de 10 mm² avec des protons de 1 000 V. L'intensité du faisceau tombe rapidement si les potentiels retardateurs sont encore augmentés. Cependant, puisque de très faibles vitesses de pulvérisation peuvent être mesurées grâce aux radioisotopes incorporés dans la cible, l'appareil peut être utilisé pour étudier les réactions dues aux protons d'énergie considérablement plus basse. C'est anticiper que de dire que des informations utiles pourraient être obtenues avec des ions d'énergie aussi faible que 100 eV, ce qui est la région d'énergie où la pulvérisation chimique peut être facilement distinguée de la pulvérisation physique.

Après l'étage retardateur, qui peut ou non être utilisé suivant l'énergie des ions désirée, le faisceau traverse un cercle ayant une surface de 6 mm² et pénètre dans la chambre de la cible. La figure 5

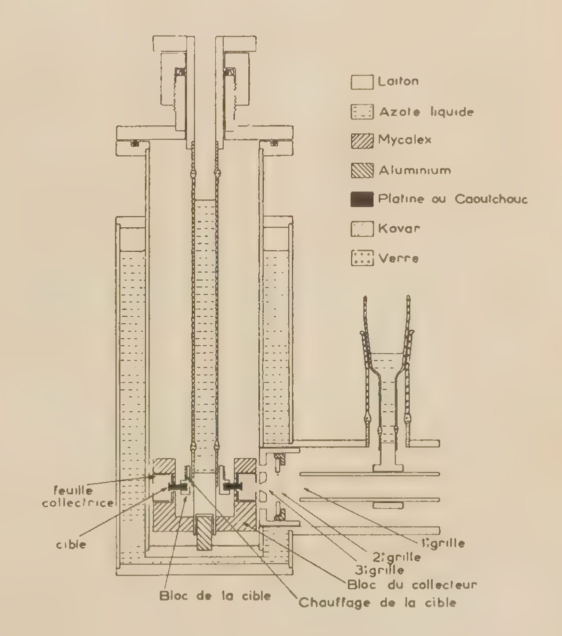


Fig. 5. — Système retardateur et chambre de la cible.

montre qu'elle se compose d'un long cylindre chemisé, ajusté sur un manchon rotatif supportant la cible et le collecteur. La disposition est telle que les

cibles sont isolées électriquement et thermiquement du collecteur, si bien qu'elles peuvent être portées à des potentiels et à des températures différentes. C'est une caractéristique importante, car il est possible de déterminer le nombre et la distribution énergétique des ions et des électrons éjectés de la cible en mesurant le courant dans le collecteur environnant porté à différents potentiels positifs et négatifs par rapport à la cible.

Il faut que la cible et le collecteur soient à des températures différentes : le premier aussi chaud et le second aussi froid que possible. Il y a deux raisons à cela ; d'abord, si le collecteur doit retenir tout ce qui frappe sa surface, il doit être en dessous d'une certaine température « d'adhérence », qui dépend de la nature de la surface et de la particule incidente ([9]). Ensuite, la contamination de la surface de la cible par les graisses et huiles adsorbées est pratiquement éliminée par ce dispositif.

Des expériences ont montré que la contamination en surface de la cible par des vapeurs venant des robinets, des joints et de la pompe à diffusion d'huile, alors que l'appareil entier est à la température ambiante, est si grave que la plupart des mesures de pulvérisation ne seraient pas valables ; par exemple si un disque de cuivre est bombardé par un courant de protons de 30 μA et d'une énergie de 7 500 V pendant 6 h, l'endroit où le faisceau frappe la cible (10 mm^2) est couvert d'un épais dépôt de carbone de plusieurs milliers de couches atomiques. Le résultat est le même pour une cible en platine. Il faut le chauffer à 300° C pour diminuer ce dépôt d'une façon appréciable. A cette température, l'oxyde cuivreux et le sulfure d'argent réagiraient avec l'hydrogène résiduel de l'appareil de telle sorte qu'un chauffage de la cible n'est pas un moyen satisfaisant pour éviter la formation de ce dépôt.

Un grand piège à azote liquide sur la conduite de pompage pourrait être une solution à ce problème. Ceci a le sérieux inconvénient de réduire la vitesse de pompage. Puisqu'il n'est pas nécessaire que l'espace compris entre la source et la cible soit exempt de valeur d'huile tant que la chambre de la cible elle-même n'en contient pas, l'introduction d'un piège sur la conduite de pompage n'a pas été essayée.

Dans le présent appareil, on s'assure d'une très faible pression partielle d'huile au voisinage de la cible en plaçant sa chambre dans de l'azote liquide, ou dans un mélange d'acétone et d'anhydride carbonique solide. Le tube d'où descend le faisceau allant de l'analyseur à la cible, les grilles de ralentissement et le collimateur sont tous maintenus à basse température. La figure 5 montre le seul chemin par lequel une molécule d'huile peut venir frapper la surface de la cible sans heurter d'abord une surface froide, compte tenu du fait que cette molécule doit suivre le chemin du faisceau. Le nombre de molécules pouvant le faire devrait être négligeable vis-à-vis du nombre qui heurterait cette surface si tout l'appareil se trouvait à la température ambiante avec une tension de vapeur d'huile et de graisse de 10^{-6} mm de Hg environ. Le refroidissement installé autour de la chambre de la cible et du chemin du faisceau fonctionne très bien et on n'a pu trouver de dépôt coloré visible sur un bloc de cuivre maintenu à 50° C sous un bombardement de protons de 7 500 V pendant plusieurs heures. Cependant, on n'est pas sûr qu'il ne se soit pas formé de films invisibles et il faudrait des expériences plus poussées pour le vérifier.

Les cibles, 3 sur chaque bloc, sont des disques plats en platine sur lesquels le produit émetteur est déposé électrolytiquement ou par évaporation. Les disques sont montés dans le bloc de la cible d'une façon telle que la surface émet dans le cylindre collecteur foré dans le bloc collecteur refroidi. Le cylindre du collecteur est revêtu de platine (ou d'un autre métal) si bien que toute particule arrachée de la cible (sauf les particules qui s'échappent à travers l'orifice par où pénètre le faisceau) doivent frapper une surface refroidie. Quand une expérience est terminée, ce revêtement est enlevé, aplani et sa radioactivité est mesurée dans un compteur 2π. La distribution du produit expulsé peut être aisément déterminée en coupant le revêtement ou en prenant une autoradiographie du dépôt.

Puisque la pulvérisation du collecteur par un électron secondaire émis de la cible, ou par un ion réfléchi par la cible peut être importante, une feuille collectrice est placée derrière la cible. Son emplacement est tel que seules des particules venant du collecteur peuvent heurter sa surface. Des mesures d'activité de cette feuille indiquent la nature et l'importance de cette pulvérisation secondaire.

A la suite d'expériences actuellement en cours avec l'appareil décrit, on espère atteindre une meilleure connaissance des processus élémentaires liés à l'interaction des ions gazeux et des composés cristallins minéraux.

* * *

Cette recherche a pu être entreprise grâce à la National Science Foundation et l'Office of Ordnance Research. Nous tenons à remercier M. William Cauldwell et M. Earl Sexton pour leur adroite coopération dans les travaux indispensables de mécanique et de soufflage de verre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. G. Bennewitz, W. Paul et C. Schlier. — *Z. Physik*, 1955, **141**, 6.
(2) E. H. Taylor et S. Datz. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1711.
(3) L. B. Loeb. — « Basic Processes in Gaseous Electronics », *Univ. of California Press*, Berkeley, 1955.
(4) H. S. W. Massey et E. H. S. Burhop. — « Electronic and Ionic Impact Phenomena », *Oxford Univ. Press*, 1952.
(5) G. K. Wehner. — *Adv. Electronics and Electron Physics*, 1955, **7**, 239.
(6) L. Holland et G. Siddall. — *Vacuum*, 1953, **3**, 375.
(7) M. Lacoste Lareymondie, J. Salmon et J. Wajsbrum. — *J. Physique et Le Radium*, 1954, **15**, 117.
(8) C. D. Moak, H. Reese et W. M. Good. — *Nucleonics*, 1951, **9**, 18.
(9) R. G. Vines. — *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 1954, **4**, 207.

DISCUSSION

S. Tolansky. — M. Moore pourrait être intéressé de savoir que j'ai fait il y a 25 ans quelques travaux sur les décharges dans des tubes en pyrex, par excitation avec des ondes H.F. de 7 mètres. J'ai trouvé qu'après avoir pompé jusqu'à basse pression, une lueur bleu-vert se développait immanquablement. L'analyse spectroscopique montrait que les bandes de O_2^+ étaient fortement émises, l'appareillage de pyrex soumis à un bombardement H.F. libérant de l'oxygène en grande quantité. Ceci ne peut-il aussi se produire dans la source utilisée par M. Moore?

W. J. Moore. — Nous n'avons pas recherché des ions d'oxygène provenant de la source, mais ce ne serait pas difficile. De toute façon, l'analyse magnétique n'est influencé par aucun effet perturbateur dû à des ions d'oxygène.

R. Suhrmann. — Pietsch a observé, il y a longtemps, que le bombardement de l'argent avec des ions hydrogène donne naissance à l'hydrure d'argent. Avez-vous trouvé également ce corps? Est-il possible de mesurer le travail d'extraction des cibles afin de chercher par quelles sortes d'ions et de quelle manière ce travail est modifié dans le cas de l'argent et des autres métaux?

W. J. Moore. — Au début, des cibles se trouvaient placées dans une décharge gazeuse, et les résultats étaient compliqués par des réactions avec des atomes et des molécules excitées. L'activité très basse (< 1 %) dans la région située derrière la cible indique l'absence virtuelle de pulvérisation secondaire avec les ions H^+. Nous espérons faire diverses mesures sur les cibles dans un système actuellement en construction et permettant d'obtenir un vide plus élevé.

P. Le Goff. — On admet généralement que les sources d'ions fonctionnant par haute fréquence fournissent des pinceaux d'ions dont la dispersion d'énergie cinétique initiale est assez grande (de l'ordre de plusieurs dizaines de volts). Si tel est le cas, dans l'appareil du Dr Moore, il est probable que de sérieuses difficultés seront rencontrées pour réaliser un étage retardateur qui réduise l'énergie cinétique moyenne des ions à moins de 100 volts. En effet la dispersion d'énergie autour de la valeur moyenne serait du même ordre de grandeur que cette valeur moyenne.

W. J. Moore. — Je ne sais pas si la distribution d'énergie des électrons secondaires, telle que la démontre la courbe de retard, résulte seulement de la dispersion de l'énergie du faisceau incident. Il est vraisemblable que d'autres facteurs entrent en jeu, et même avec un faisceau strictement monocinétique nous aurions probablement une gamme d'énergie des électrons secondaires.

W. J. Moore. — (en réponse à une question de M. Raether). La dispersion d'énergie de la source actuelle est d'environ ± 20 volts. Pour le travail avec des ions très lents il nous faudrait une source du type arc, pour laquelle la dispersion d'énergie est de l'ordre de ± 1 volt ou inférieure. Elle est du genre utilisé dans les calutrons de Oak Ridge et décrit dans le livre de Inghtam et Hayder : « Mass Spectrometry » (Washington 1954).

V. G. Bhide. — Avez-vous étudié l'effet du bombardement ionique sur la surface des cibles? Je pense qu'une telle étude permettrait d'éclaircir considérablement le mécanisme de la pulvérisation cathodique, surtout dans les régions où elle prend naissance.

W. J. Moore. — L'examen optique et au microscope électronique des cibles fait partie de notre programme. G. Wehner a publié quelques photos excellentes de cibles métalliques bombardées par des ions lents de mercure.

S. Tolansky. — En ce qui concerne la pulvérisation superficielle j'utilise depuis quelques années la pulvérisation cathodique sous argon afin d'attaquer des surfaces d'alliages en vue de l'examen micrographique. Il apparaît que la quantité de métal pulvérisé dépend beaucoup du travail d'extraction qui varie évidemment avec les différentes phases d'alliage. On obtient ainsi une excellente révélation de la microstructure. Toutefois, il est surprenant que l'effet de l'attaque cathodique puisse être parfois inverse de celui obtenu par une attaque chimique. Ainsi, dans le cas particulier d'un métal antifriction, les deux méthodes produisent les mêmes figures, mais ce qui est relief dans un cas devient une dépression dans l'autre. Ici le travail d'extraction et la résistance d'attaque chimique opèrent par hasard en sens opposés. J'ai confirmé ceci par une étude interférométrique soignée de deux échantillons de l'alliage antifriction, attaqués chimiquement et cathodiquement.

W. J. Moore. — Je suis d'accord avec le Professeur Tolansky.

RECHERCHES ÉLECTRONOGRAPHIQUES SUR LES PELLICULES D'OXYDES APPARAISSANT SUR L'ALUMINIUM ET LE NICKEL DANS UNE DÉCHARGE ÉLECTRIQUE EN MILIEU GAZEUX D'OXYGÈNE

par D. V. IGNATOV

(*Manuscrit reçu le* 29-5-1956)

Le mécanisme d'oxydation de l'aluminium et du nickel a fait l'objet de nombreux travaux dont la plupart des résultats ont été cités et examinés dans les ouvrages « Oxydation des métaux et des alliages » de Koubachevsky et Hopkins (1) et « Recherches électronographiques sur les pellicules d'oxydes et d'hydroxydes sur les métaux » de Dankov, Ignatov et Chichakov (2).

Pour résoudre la question du mécanisme de la formation des pellicules d'oxydes sur l'aluminium, un rôle considérable est joué par l'élucidation des conditions électriques du mouvement des particules des composants à l'intérieur de l'oxyde. Conformément aux théories de Mott, le champ électrique aux limites métal-oxyde et oxyde-gaz doit déterminer les principaux aspects du phénomène d'oxydation. De plus, comme exemple pratiquement important de cette action du champ électrique, on a proposé l'oxydation électrolytique de l'aluminium. Cependant, la complexité des conditions de la croissance de la pellicule d'oxyde dans un milieu liquide et la possibilité d'une interaction secondaire de l'oxyde avec l'électrolyte ne permettent pas des déductions suffisamment claires sur le mécanisme de formation des pellicules d'oxydes.

Des conditions plus simples, avec participation d'un champ électrique lors d'interaction de l'oxygène sur le métal, ont pu être réalisées par nous dans un tube de décharge électrique en milieu gazeux. Les rapports de structures et les lois découvertes au cours des expériences permettent de tirer des conclusions essentielles sur le mécanisme de l'oxydation de l'aluminium.

Méthodes d'obtention et d'oxydation d'échantillons d'aluminium.

Des pellicules minces (épaisseur de 200 à 400 Å) d'aluminium spectralement pur furent obtenues sur des surfaces fraîches de mica par condensation de vapeur du métal dans le vide. Les pellicules furent détachées du mica par plongée graduelle des échantillons dans l'eau. Les pellicules métalliques étaient retirées de la surface de l'eau sur des cadres en aluminium avec ouverture d'un diamètre de 0,5 mm ou sur des réseaux. Avant l'oxydation dans l'oxygène activé, on prenait de chacun de ces échantillons un électronogramme de contrôle avec lequel on comparait ensuite les électronogrammes obtenus après oxydation du même échantillon.

L'oxydation des échantillons était opérée de la façon suivante. Dans un tube en verre d'une longueur de 25 cm et d'un diamètre de 3 cm, préalablement pompé et « lavé » par plusieurs passages d'oxygène sec, on introduisait de l'oxygène jusqu'à pression de 0,6 à 0,8 mm de mercure. L'anode et la cathode du tube de décharge étaient formées par des plaquettes d'aluminium d'une superficie de 1,5 cm^2 avec deux ouvertures d'un diamètre de 0,5 mm chacune. Ces ouvertures étaient fermées par les pellicules d'aluminium expérimentées. La décharge était opérée avec une tension de 500 à 600 V entre les électrodes du tube et une intensité de courant de 2 à 3 mA. Pour éviter le chauffage des échantillons, la décharge avait une durée de 1 à 2 mn avec pause de 5 à 10 mn. Les quantités d'oxygène introduites initialement étaient renouvelées toutes les 2 ou 3 mn. Les quantités suivantes étaient introduites suivant la consommation d'oxygène, qui était déterminée par mesure de la pression au manomètre Mac Leod. Les vapeurs de mercure et du lubrifiant étaient refroidies par l'oxygène liquide. L'oxygène destiné à l'oxydation était obtenu par chauffage de permanganate de calcium dans le vide; il passait à travers un tube rempli de KOH solide et des pièges à oxygène liquide. Le régime de température sur les électrodes pendant la décharge était vérifié par un couple thermoélectrique, avec soudure en forme de bille dans une des ouvertures de la plaque électrode, de façon que la surface de la bille légèrement polie coïncide avec la surface de l'électrode, faisant corps avec elle.

En une minute de décharge la température sur la

cathode atteignait 70° C, après deux minutes elle était de 100° C, et après cinq minutes il s'établissait agissait très sensiblement sur la modification de température. Avec une intensité de courant de 4 à

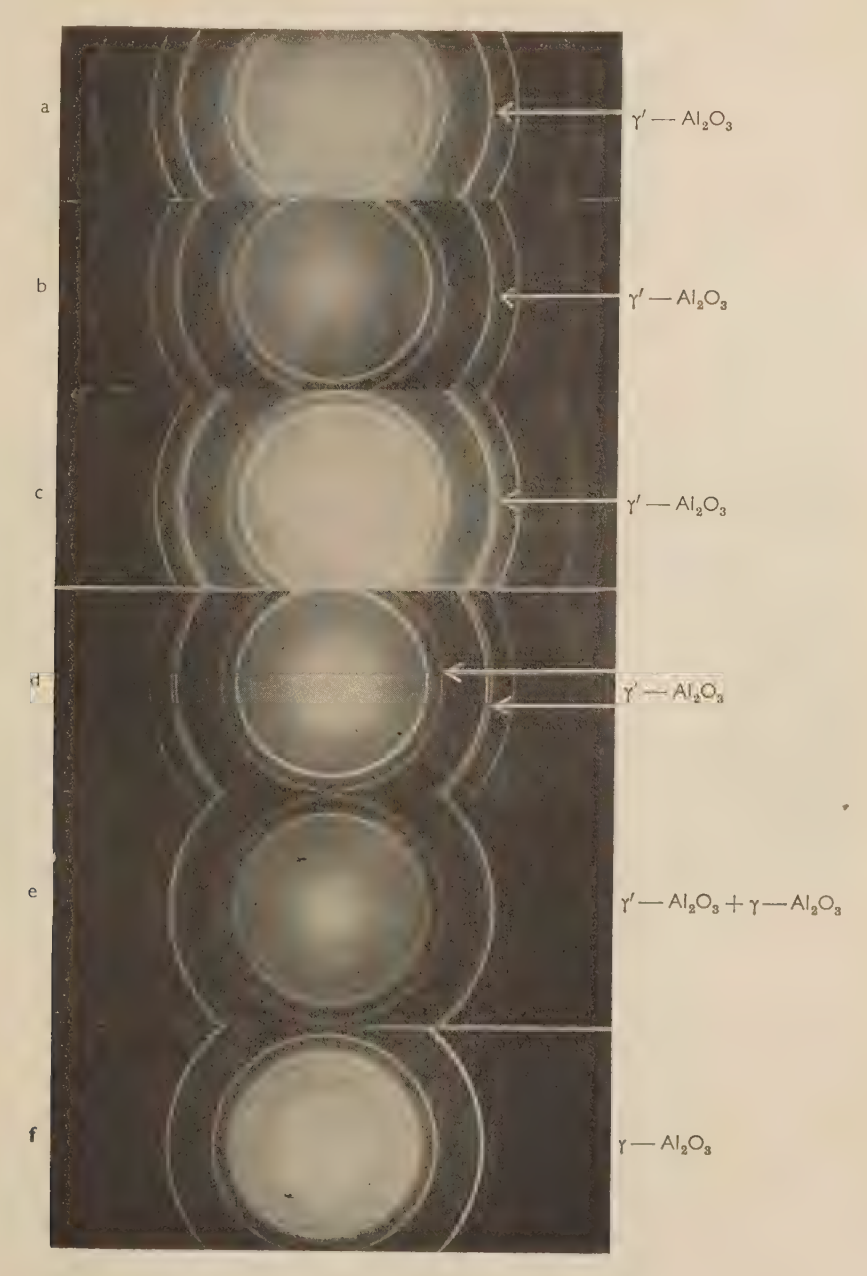


Fig. 1. — Électronogrammes d'une pellicule mince d'aluminium chauffée dans l'air pendant dix minutes à différentes températures : *a*) 350° C, *b*) 400° C, *c*) 500° C, *d*) 550° C, *e*) 650° C, *f*) 800° C.

une température stable de 120° C. Dans les mêmes conditions la température de l'anode ne dépassait pas 40° C. La modification de la densité du courant 5 mA à travers le tube, la température sur la cathode montait à 200 — 250° C en deux minutes de décharge. Les échantillons soumis à l'oxydation étaient situés

soit sur les électrodes, soit dans d'autres parties du tube de décharge.

La recherche cinétique était poursuivie avec les mêmes conditions de décharge. Dans ce cas, on employait comme électrodes du tube de décharge, une feuille de métal d'une épaisseur de 0,1 mm ($S = 100\ cm^2$) et un fil métallique d'un diamètre de 1 mm. La feuille de métal était enroulée en un cylindre, dont la surface extérieure touchait la surface intérieure du tube de décharge en verre.

Avant l'expérience, la feuille de métal était corrodée dans une solution à 10 % de NaOH, puis lavée dans l'eau distillée et l'alcool. La vitesse d'oxydation était déterminée par méthode manométrique d'après l'absorption de l'oxygène. Pour calculer l'action du chauffage sur la vitesse d'oxydation de l'aluminium dans une décharge électrique, on fit des recherches électronographiques sur l'oxydation de l'aluminium dans l'air à des températures de chauffe de 100 à 800° C. On employait comme échantillons

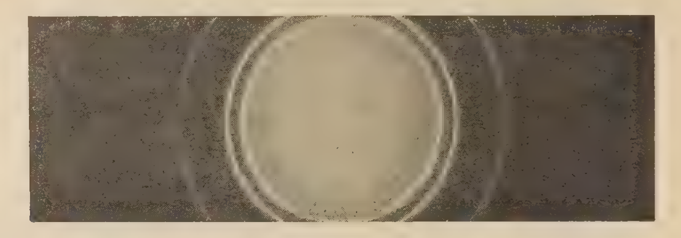


Fig. 2. — Électronogramme d'une pellicule mince d'aluminium ayant été oxydée dans les zones anodique et cathodique de décharge.

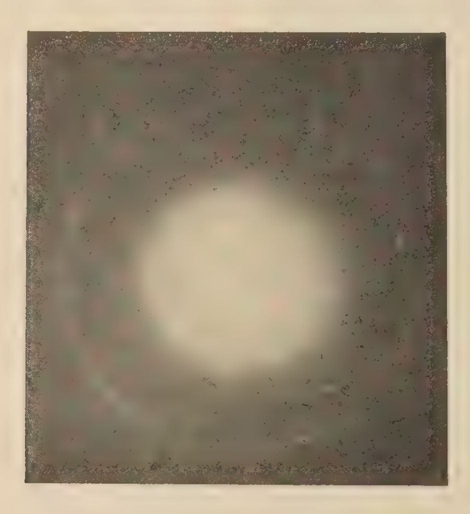


Fig. 3. — Électronogramme d'une pellicule d'aluminium oxydée à l'anode pendant 20 mn.

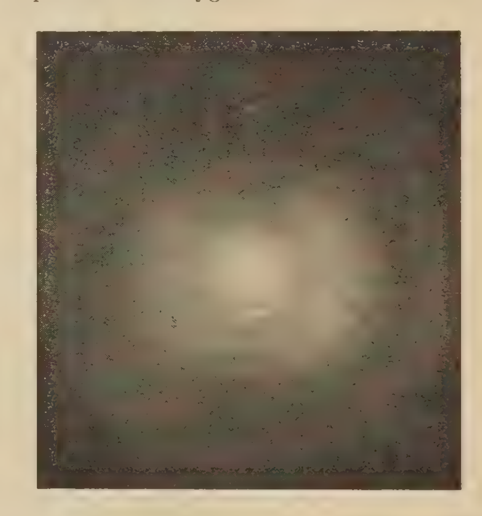


Fig. 4. — Électronogramme d'une pellicule d'aluminium oxydée à l'anode pendant 30 mn.



Fig. 5. — Électronogramme d'une pellicule d'aluminium oxydée à l'anode pendant 40 mn.

les mêmes pellicules minces d'aluminium que celles des expériences d'oxydation dans une décharge électrique.

Principaux résultats.

L'analyse des électronogrammes (présentée par la fig. 1) de pellicules minces d'aluminium oxydées dans l'air à des températures de 100° à 800° C montre que la phase amorphe de l'oxyde sur l'aluminium existe seulement jusqu'aux températures de 300 à 350° C. Sur les électronogrammes d'échantillons chauffés pendant quelques heures à 300° C, puis pendant 10 mn à 350 — 600° C, on observe des raies de $\gamma' - Al_2O_3$, dont l'intensité augmente avec l'élévation de la température. Aux températures de 600 — 650° C il commence à se former du $\gamma - Al_2O_3$.

Ainsi les affirmations de certains auteurs (1) que la pellicule se formant sur l'aluminium chauffé à 600° C est composée de l'oxyde amorphe ne correspondent pas à la réalité.

L'analyse d'électronogrammes de pellicules minces d'aluminium oxydées dans différentes zones de décharges a donné les résultats suivants.

1. Il ne fut découvert aucune raie autre que les raies de l'aluminium sur les diagrammes de diffraction (fig. 2) d'échantillons d'aluminium se trouvant, pendant le temps de la décharge (durant 20 à 30 mn), dans les zones de l'anode et de la cathode de la décharge (sans superposition du champ électrique).

2. Les électronogrammes (fig. 3, 4, 5) d'échantillons d'aluminium oxydés à l'anode portaient de fortes réflexions de l'aluminium et des réflexions de diffusion (halos) d'une nouvelle phase de l'oxyde amorphe d'aluminium. On peut facilement suivre sur les électronogrammes comment, au fur et à mesure que l'oxydation se poursuit, diminue l'intensité des raies de diffraction du métal même et augmente au contraire l'intensité du halo. Après 25 à 30 mn d'oxydation, l'intensité des plus fortes raies devient très faible et l'intensité du halo s'élève à un tel degré que sur la photo on voit nettement deux larges cercles de diffusion auxquels correspondent les distances interfaciales :

$$\frac{d}{n} \approx 3\text{Å} \qquad \text{et} \qquad \frac{d}{n} \approx 1.32\text{Å}$$

Ainsi, la pellicule libre d'aluminium (avec oxyde formé sur elle par séjour à l'air pendant 20 à 30 jours) s'oxyde presque complètement, se transformant en oxyde amorphe. De plus, la pellicule perd sa teinte bleu ciel ou bleuâtre et devient complètement transparente. Lors de son examen au microscope électronique, il ne fut pas découvert d'hétérogénéités dans la structure de la pellicule.

Avec une oxydation plus longue (30 à 40 mn), on observa aussi sur les électronogrammes de plus fortes raies de l'oxyde $\gamma' - Al_2O_3$, mais toutefois d'intensité ordinairement peu grande. Cependant. dans certains cas, lors de l'oxydation de l'anode, à côté de l'oxyde amorphe il apparaît aussi de l'oxyde cristallin de type $\gamma' - Al_2O_3$ et, de plus, l'intensité de raies de ce dernier est considérablement plus grande que l'intensité des plus fortes raies du métal et du halo (fig. 5). Les conditions du passage de l'oxyde amorphe en type cristallin $\gamma' - Al_2O_3$, lors de l'oxydation anodique ne sont pas encore précisées, Il est probable que cela est lié à la durée de l'oxydation. Les photos électronomicroscopiques (fig. 6)



Fig. 6. — Photo électronomicroscopique (à contre-jour) d'une pellicule d'aluminium oxydée à l'anode (grossissement × 14000).

de tels échantillons montrent une structure granuleuse de la pellicule. Ces pellicules sont aussi transparentes et incolores que dans le premier cas.

Lors de l'oxydation à la cathode il apparaît sur l'aluminium un oxyde cristallin de type $\gamma' - Al_2O_3$. Sur les électronogrammes (fig. 7) des échantillons oxydés à la cathode, on observe une combinaison des raies caractéristiques de l'aluminium métallique et de son oxyde; l'intensité des raies du métal est relativement plus grande que l'intensité des raies de l'oxyde. En plus de ces réflexions assez fortes, il existe sur les électronogrammes un fort obscurcissement dans la zone entre la tache centrale et le premier cercle de diffraction de l'aluminium. Des expériences spéciales ont montré que, bien que la vitesse de l'oxydation à la cathode soit plus grande dans les 5 à 10 premières minutes que la vitesse de l'oxydation à l'anode, il ne fut pas possible d'oxyder complètement des pellicules d'aluminium d'une épaisseur de 300 à 400 Å, parce qu'après 25 à 30 mn d'oxydation ces pellicules se détruisirent. La couleur de ces pellicules est gris clair; lors de leur examen à la loupe (grossissement × 8) on y observe une alternance de zones claires et sombres, ce qui indique une répartition irrégulière des masses du métal et de l'oxyde. Le fond fort sur les électronogrammes indique un haut degré d'irrégularité des éléments de la structure du système donné.



Fig. 7. — Électronogramme d'une pellicule d'aluminium oxydée à la cathode pendant 20 mn.

Les photos électronomicroscopiques des pellicules oxydées à la cathode indiquent la présence chez elles de nombreux pores (fig. 8). La porosité se crée par perforation électrique à la suite d'une grande chute du potentiel dans la zone de la cathode (350 à 400 V) et d'une grande résistance de la pellicule d'oxyde.

Avec une intensité de courant de 4 à 5 mA à travers le tube (et une température de la cathode égale à 200 — 250° C), à côté de l'oxyde de type $\gamma' - Al_2O_3$, il apparaît sur l'aluminium, lors de l'oxydation à la cathode, un oxyde de type $\gamma - Al_2O_3$.

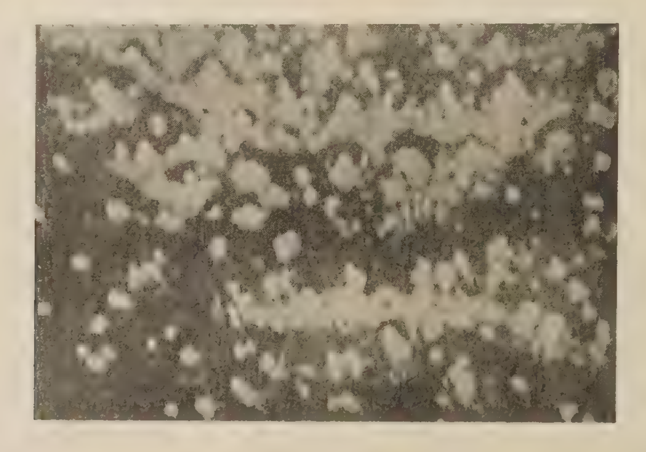


Fig. 8. — Photo électronomicroscopique (à contre-jour) d'une pellicule d'aluminium oxydée à la cathode (grossissement × 14 000).

Les électronogrammes de semblables échantillons d'aluminium, exposés à l'air sec durant une année à la température ordinaire, ne comportaient aucune raie nouvelle, quelle qu'elle soit, en plus des raies du métal même.

La figure 9 donne les courbes cinétiques de l'oxydation d'une feuille d'aluminium dans une décharge

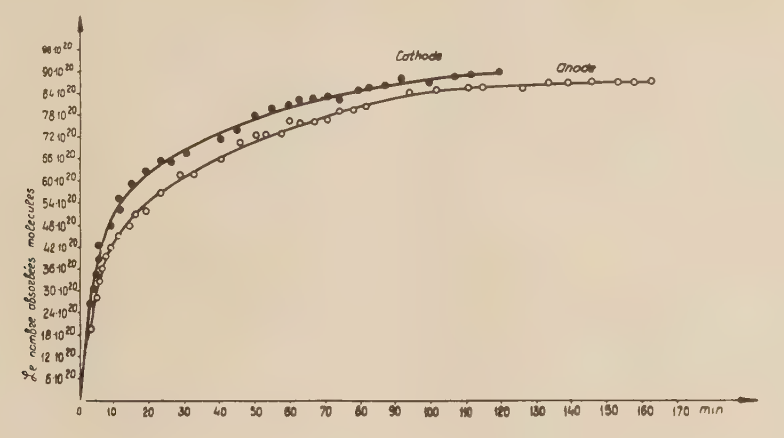


Fig. 9. — Courbes cinétiques d'oxydation d'aluminium.

en milieu gazeux. D'après ces courbes il est visible que la vitesse d'oxydation de la feuille à la cathode du tube de décharge a une valeur un peu plus grande qu'à l'anode. L'aspect des courbes montre que le processus d'oxydation, tant à l'anode qu'à la cathode, suit approximativement la loi logarithmique d'oxydation.

La figure 10 représente les électronogrammes des pellicules minces de nickel obtenues par la même

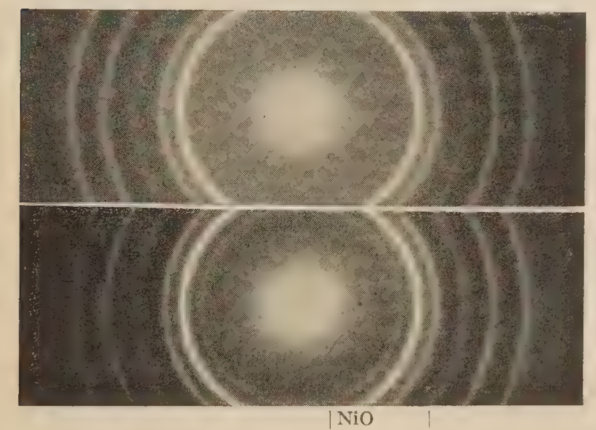


Fig. 10. — Électronogrammes de pellicules minces d'aluminium : *a*) oxydée à l'anode ; *b*) oxydée à la cathode.

méthode et oxydées dans les mêmes conditions de décharge que pour l'aluminium. L'analyse de ces électronogrammes montre que sur le nickel, dans ces conditions, il se forme un oxyde cristallin avec réseau NiO ; de plus, d'après l'intensité des raies du métal et de l'oxyde, on peut conclure que l'oxydation se produit plus intensément à la cathode. Cependant, tant pour l'oxydation à la cathode que pour l'oxydation à l'anode, l'oxydation complète d'une pellicule de nickel d'une épaisseur de 400 à 500 Å ne fut pas observée au cours d'une plus longue période de temps que dans le cas de l'aluminium.

Examen des résultats des recherches.

Il fut découvert dans ces expériences que la méthode d'action électrochimique sur les métaux et leurs combinaisons mise au point par nous s'est montrée très efficace dans les processus d'oxydation (et de réduction) des métaux. Le développement de cette méthode doit avoir une grande importance théorique et pratique.

Les résultats de nos recherches sur la structure et les conditions de formation des pellicules d'oxydes, lors de l'oxydation d'aluminium dans une décharge électrique en milieu gazeux, permettent d'établir tout un ensemble de conclusions intéressantes sur la nature du phénomène d'oxydation des métaux.

L'emploi d'une décharge électrique nous a permis avant tout de dépasser la barrière naturelle d'oxydation. Comme il ressort de nos travaux, de même que des travaux d'autres chercheurs, la formation d'une pellicule d'oxyde sur l'aluminium lors de l'interaction du métal avec l'oxygène moléculaire, même à de hautes pressions partielles, se produit au ralenti et atteint rapidement une limite correspondant à la formation d'une pellicule d'oxyde d'une épaisseur d'environ 50 Å. Dans une décharge électrique, même avec de basses pressions d'oxygène, de l'ordre de quelques dizaines de millimètres de mercure, l'oxydation se produit considérablement plus vite et mène à la formation de pellicules d'oxydes de grande épaisseur ; de plus, leurs formes structurales sont plus

régulières que la forme amorphe de l'oxyde naturel.

En accord avec les suppositions souvent faites quant au rôle déterminant du champ électrique lors d'une croissance rapide de pellicules électrolytiques d'anode sur l'aluminium, on aurait pu aussi, dans le cas de l'oxydation dans une décharge électrique en milieux gazeux, reconnaître comme cause des phénomènes découverts par nous la présence d'un grand champ électrique contribuant au déplacement des particules chargées électriquement des composants (Al^{3+} et O^{2-}) et la mise en ordre à travers la pellicule d'oxyde.

Cependant, en contradiction avec une telle supposition, il y a le fait que l'aluminium s'oxyde aussi intensivement sur la cathode du tube de décharge que sur l'anode (*). Effectivement, le champ électrique à la cathode est dirigé de façon à accélérer la progression des ions positifs vers la limite oxyde-gaz. Il se crée ainsi sur la cathode des conditions pour le moins peu favorables à la formation d'une pellicule d'oxyde. Le champ électrique doit plutôt contribuer à la destruction de l'oxyde sur les éléments qu'à sa formation.

La croissance intense de la pellicule d'oxyde d'aluminium sur la cathode du tube de décharge témoigne que le champ électrique joue un rôle secondaire dans le phénomène d'oxydation du métal.

Une objection à l'affirmation qui vient d'être exprimée peut résulter de l'indication suivant laquelle une grande partie de la chute de tension se produisant dans le tube de décharge, près de la cathode, se rapporte à l'espace de décharge dans la zone cathodique, ou tout au moins, d'après les mesures, ne peut être rapportée à l'épaisseur de la pellicule d'oxyde. Cependant, aussi petite que soit la chute de tension dans la pellicule d'oxyde, elle doit correspondre à une haute résistance de la couche d'oxyde et à l'intensité du courant établi dans la chaîne du tube de décharge. Avec une chute de tension à la cathode de l'ordre de 300 V, une superposition d'un pour cent sur la couche d'oxyde mène déjà à des gradients de l'ordre de 10^6 V/cm. Partant de la théorie de WAGNER sur la formation de pellicules d'oxydes sur les métaux, qui considère la lenteur du mouvement des particules des composants chargées électriquement comme la principale difficulté dans le processus d'oxydation, il ne faut évidemment pas négliger l'action d'un champ électrique de la grandeur indiquée sur le mouvement des ions.

Étant donné qu'à la cathode le champ électrique doit entraver le mouvement des ions dans les directions menant à la formation d'une pellicule d'oxyde, et qu'en réalité l'oxydation se produit à une vitesse considérable, le caractère ionique du transport des particules du métal et de l'oxygène reste douteux.

Abandonnant l'idée de l'importance principale du champ électrique dans le processus de formation des pellicules d'oxyde et mettant en doute le caractère ionique du transport des composants de la réaction d'oxydation, il devient nécessaire d'expliquer par d'autres causes les phénomènes d'accélération de la croissance d'une pellicule dans une décharge.

Une des causes de l'augmentation de la vitesse d'oxydation de l'aluminium dans une décharge en milieux gazeux pourrait être l'élévation de température de la couche supérieure de l'électrode résultant de l'énergie transmise à l'électrode par les particules électriquement chargées, qui ont été accélérées dans le champ électrique près de l'électrode. Nos mesures de la température de l'électrode à l'aide d'un petit couple thermoélectrique vont à l'encontre d'une pareille supposition. Dans la plupart des expériences l'élévation de température s'est montrée insuffisante pour expliquer ce phénomène. Dans les cas indiqués ci-dessus d'oxydation d'aluminium par l'oxygène moléculaire, à des températures s'élevant jusqu'à 200° C, on n'observe pas de modification sensible de la vitesse de croissance de la pellicule ni de mise en ordre de ses éléments de structure décelable électronographiquement. Prenant en considération que, même sur la cathode, l'échauffement ne pouvait conduire à des températures dépassant sensiblement 100° C, il faut considérer l'effet thermique comme peu important.

L'attention est attirée par une autre particularité des conditions d'oxydation dans une décharge en milieu gazeux : la participation au processus d'oxydation de particules très actives d'oxygène, et notament O_2^+ (près de la cathode), O_2^-, O^- (près de l'anode), O_3, O apparaissant comme le résultat de la décharge électrique et de réactions secondaires dans l'atmosphère d'oxygène. En accord avec la théorie cristallochimique de l'oxydation (²), dans laquelle on donne l'importance principale, dans le second stade du processus, aux facteurs d'activation du système de réaction (oxyde superficiel — particule de l'oxydant), la probabilité d'un processus d'oxydation de l'aluminium doit s'accroître lors de l'action des particules actives. Cependant, comme pour l'oxydation par l'ozone qui ne menait pas à une formation sensible de pellicule d'oxyde sur l'aluminium, exactement de même le métal ne s'oxydait pas sensiblement dans une décharge en milieu gazeux, s'il n'était pas mis en jonction avec une des électrodes du tube de décharge, bien qu'il se trouvât dans la zone de passage des ions d'oxygène et d'autres particules actives apparaissant dans la décharge. L'explication de ce phénomène consiste en ce qu'une haute concentration des particules actives d'oxygène est nécessaire à la réalisation d'une

(¹) L'intensité de l'oxydation des métaux à la cathode avec décharge faible a aussi été découverte par Gunterschulze [4].

vitesse d'oxydation assez grande pour permettre en un court laps de temps de décharge d'établir électronographiquement le passage du métal en oxyde. Une telle concentration de particules actives se produit seulement sur l'électrode du tube de décharge, où arrivent et se déchargent les ions du gaz et aussi les particules actives neutres, en quantité correspondante à la théorie de la cinétique des collisions. A la différence des électrodes, le métal isolé ne peut s'approprier les ions, car la charge reçue tout d'abord par lui empêchera que s'approchent de lui des ions de même signe. C'est pourquoi le métal isolé subit surtout l'action des particules actives neutres qui existent dans le plasma de la décharge L'inefficacité de ces dernières dans le processus d'oxydation de l'aluminium a été démontrée dans des expériences spéciales avec l'ozone.

Ainsi l'oxydation de l'aluminium dans une décharge électrique en milieu gazeux ne se produit plus intensément que sous l'action concertée de particules actives, principalement des ions O_2^+, O^+ (à la cathode) et O_2^-, O^- (à l'anode).

Bien que les données que nous possédons soient insuffisantes pour une description complète et détaillée du mécanisme de l'oxydation de l'aluminium lors d'une décharge en milieu gazeux, il n'en est pas moins possible de conclure dès maintenant que l'élément le plus important du processus d'oxydation est le processus d'activation à la limite oxyde/gaz, où se produit l'inclusion de l'oxygène dans le système de structure de l'oxyde. L'excédent de particules d'oxygène créé alors dans la surface de la couche se montra le facteur déterminant de la diffusion du métal à travers la pellicule d'oxyde vers la surface et de l'oxygène vers la limite métal/oxyde.

Étant donné que la croissance de la pellicule d'oxyde à la cathode se produit intensément, malgré la direction défavorable du champ électrique dans la pellicule d'oxyde, il semble possible de supposer que le transport de diffusion des composants de la réaction se produit par voie de migration de particules neutres, par exemple O et Al, ou partiellement neutres, c'est-à-dire O et Al^{3+}, la dernière combinaison étant préférable pour des considérations stériques, car le transport du gros atome Al doit se heurter à un freinage considérable.

Par ailleurs, le processus de diffusion est activé par l'échauffement local produit par le bombardement de la cathode par des ions positifs d'oxygène. De plus, la mauvaise conductibilité électrique de l'oxyde d'aluminium entraîne la possibilité de charger la surface de l'échantillon (charge positive) jusqu'à un potentiel assez élevé pour produire des perforations locales de la pellicule d'oxyde. La projection continue d'étincelles, observée sur la surface de la cathode pendant la décharge, et aussi la grande porosité de la pellicule d'oxyde, découverte par microscopie électronique, confirment la perforation de la pellicule d'oxyde lors de l'oxydation à la cathode. Lors de l'oxydation à l'anode, on retrouve la possibilité de charger la surface de l'échantillon (charge négative) jusqu'à un potentiel auquel pourra se produire une perforation en pointillé de la pellicule d'oxyde. Cependant, dans ce cas, les particules chargées, électrons et ions négatifs d'oxygène, tombant sur la surface de l'anode possèdent une énergie cinétique peu considérable par suite de la petite grandeur du potentiel d'accélération (10 à 15 V) dans la zone de l'anode. C'est pourquoi, lors d'oxydation à l'anode, il ne se produira pas de surchauffe locale ni de destruction de la pellicule, et le processus même d'oxydation se passera plus doucement que lors d'oxydation à la cathode.

L'oxydation moins intense du nickel à l'anode et à la cathode du tube de décharge, en comparaison avec l'aluminium, peut évidemment s'expliquer par le fait que, dans ce cas, la conductibilité de l'oxyde de nickel étant plus grande que celle de l'oxyde de l'aluminium, la surface de l'échantillon ne se charge pas jusqu'à un potentiel élevé et la pellicule d'oxyde ne se perfore pas. Une oxydation plus intense du nickel dans une décharge en milieu gazeux, comparativement à son oxydation dans l'air à la température ordinaire, peut s'expliquer par la présence à la surface de particules actives d'oxygène (O^+, O_2^+, O, O_2^-, O^- et autres) à grande concentration. De même que pour l'aluminium, le processus d'oxydation du nickel se produit avec plus d'intensité à la cathode qu'à l'anode, à cause de l'échauffement local provoqué par un bombardement au moyen d'ions positifs d'oxygène.

Par conséquent, le rôle principal du champ électrique dans l'intensification du processus d'oxydation des métaux consiste avant tout dans la création de particules actives d'oxygène à grande concentration sur les surfaces des électrodes. Pour tous les métaux, le processus d'oxydation à la cathode est activé par le bombardement de la surface de l'échantillon par des ions positifs conduisant à des échauffements locaux.

Ces deux facteurs sont communs à tous les métaux et, si leur rôle est à peu près le même (les chutes à la cathode et à l'anode des potentiels ne diffèrent pas beaucoup pour les différents métaux), alors la vitesse d'oxydation de tel métal ou de tel autre au cours de la décharge sera déterminée par les propriétés de sa pellicule d'oxyde (et il va de soi par les propriétés du métal). Les pellicules d'oxyde ayant une mauvaise conductibilité électrique, comme par exemple celles composées de Al_2O_3, se chargeront (positivement à la cathode par suite de restitution d'électrons, et négativement à l'anode) jusqu'à des potentiels rendant possible la perforation de la pel-

licule en certains points par suite de l'épaisseur irrégulière de la pellicule d'oxyde. Les pores formés pendant ce processus se ferment rapidement, car ils se couvrent d'une pellicule d'oxyde en présence de particules actives d'oxygène à grande concentration. Pour une tension constante donnée aux extrémités du tube de décharge, pour une pression donnée de l'oxygène dans le tube et une intensité donnée du courant le traversant, le processus de formation des pores et leur fermeture se produira jusqu'à une épaisseur déterminée de la pellicule d'oxyde; après quoi il y a coupure de la décharge et arrêt de la croissance de l'épaisseur de la pellicule d'oxyde lors d'oxydation à l'anode.

A la cathode une lente continuation de la croissance de la pellicule d'oxyde est possible, par suite d'échauffements locaux dus à un bombardement intensif d'ions positifs d'oxygène.

L'action du champ électrique sur l'augmentation de la vitesse de diffusion des ions d'aluminium à travers la pellicule d'oxyde, lors de l'oxydation à l'anode, se produit vraisemblablement au moment, où se ferment les pores entre les perforations, c'est-à-dire quand se forme une pellicule d'oxyde d'une épaisseur d'environ 50 à 100 Å.

Lors de l'oxydation à la cathode, cette action du champ est dominée par une action plus intense du bombardement de la surface de l'échantillon par des ions positifs d'oxygène, menant à des surchauffes locales et même à la destruction de la pellicule d'oxyde.

Dans le cas de métaux (comme par exemple l'argent), sur lesquels se forment des pellicules d'oxydes thermiquement instables, avec basse température de destruction, une oxydation intense est possible par la seule présence de particules actives d'oxygène, sans superposition d'un potentiel sur les échantillons. Par exemple, sur des échantillons d'argent placés en différentes parties du tube de décharge, il se forme en quelques secondes une pellicule d'oxyde d'une épaisseur de 500 à 600 Å. Les courbes cinétiques de l'oxydation à l'anode de l'argent n'ont pas de limite et leur marche a un caractère parabolique ([3]). Dans ce cas, la croissance de la pellicule d'oxyde se produit vraisemblablement grâce à la diffusion des atomes d'oxygène. Le rôle du champ électrique consiste en la formation et le transport à la surface de l'échantillon de particules actives d'oxygène à grande concentration.

Des métaux comme le nickel (et vraisemblablement le fer), sur lesquels se forment des pellicules d'oxyde (pour le fer Fe_3O_4) à stabilité thermique moyenne et faible résistance électrique en comparaison avec l'oxyde d'aluminium, s'oxydent à l'anode pour une décharge faible à un degré considérablement moindre que l'aluminium et l'argent. Dans le cas de l'oxydation à l'anode, la croissance de la pellicule d'oxyde sur le nickel se produit probablement comme pour l'argent par diffusion des atomes d'oxygène. Dans ce cas aussi le rôle du champ électrique consiste en le transport des parties actives d'oxygène vers la surface de l'échantillon.

Conclusions.

1. On a mis au point une méthode, pratiquement importante, d'action électrochimique sur les métaux et leurs combinaisons, dans les conditions d'une décharge électrique dans des milieux oxydant et de réduction.

2. La recherche électronographique établit le passage rapide de l'aluminium en différentes formes d'oxyde d'aluminium, lors de l'oxydation de ce métal dans les conditions d'une décharge électrique dans un milieu gazeux.

3. Les données sur la structure ont permis de découvrir une liaison génétique entre les formes « amorphes » et cristalline (γ' — Al_2O_3 et γ — Al_2O_3) des oxydes d'aluminium.

4. On a révélé la grande importance des facteurs d'activation de l'oxygène dans le phénomène d'oxydation de l'aluminium et du nickel, ainsi que du facteur d'échauffement local lors de l'oxydation à la cathode.

5. Il a été démontré que la théorie de Mott-Cabrera ne peut pas expliquer le mécanisme d'oxydation des métaux lors de l'oxydation cathodique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) O. Koubachevsky et B. Hopkins. — *Oxydation des métaux et des alliages.* Londres, 1953.
(2) P. D. Dankov, D. V. Ignatov et A. N. Chichakov. — *Recherches électronographiques sur des pellicules d'oxydes et d'hydroxydes sur les métaux.* Moscou, 1953.
(3) V. V. Tiapkina et P. D. Dankov. — *Cinétiques de l'oxydation de l'argent par l'oxygène moléculaire et dans une décharge électrique en milieu gazeux, Dokl. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1948, **59**, n° 7.
(4) A. Günterschulze et Hans Bertz. — *Z. Electrochem. u. angew. Phys. Chem.*, 1938, **44**, n° 4, 227-286.

DISCUSSION

W. J. Moore. — 1° Est-ce que vous comptez appliquer ce même mécanisme à l'oxydation électrolytique de l'aluminium en solution aqueuse? 2° Pouvez-vous apprécier la quantité d'oxyde formé pour chaque ion frappant la surface du métal?

D. V. Ignatov. — 1° Le mécanisme de l'oxydation anodique dans la décharge de milieux gazeux et dans l'électrolyse est

probablement le même. Mais dans ce dernier cas, il faut tenir compte de l'interaction de l'électrolyte et de la couche oxydée, par exemple de la dissolution de cette couche et de la formation des hydroxyles.

2° Comme on ne possède pas encore de données cinétiques suffisamment complètes, on ne peut pas, pour le moment, établir théoriquement la relation entre la vitesse de l'oxydation et la densité du courant (ionique et électronique) ou la tension.

G. P. Bolognesi. — Est-ce qu'on a une idée de la température que l'on obtient sur les surfaces au cours du bombardement, car l'épaisseur limite de la couche d'oxyde est évidemment fonction de cette température?

D. V, Ignatov. — Il est impossible de dire quelle est la température des microvolumes locaux. Il est exact que l'épaisseur limite de la couche d'oxyde doit dépendre de la température locale, cette dernière étant déterminée par la grandeur de l'énergie cinétique des ions d'oxygène qui bombardent la surface de la cathode.

I. Epelboin. — Au sujet du champ électrique qui apparaît au cours de l'oxydation des métaux, peut-on affirmer qu'il est localisé dans la pellicule d'oxyde et non dans la double couche à l'interface métal-oxyde? D'autre part, dans la comparaison des pellicules d'oxydes qui apparaissent sur aluminium ou nickel, ne faut-il pas tenir compte du fait que l'aluminium peut présenter initialement une valence instable inférieure à 3?

D. V. Ignatov. — D'après Wagner et Mott, lors de l'oxydation des métaux, le champ électrique est localisé dans la couche d'oxyde. Lors de l'oxydation dans une décharge faible en milieu gazeux, une grande partie (on se sait pas exactement laquelle mais en tout cas plus de 2 V) de la chute globale de tension dans la région de la cathode (environ 400 V) se rapporte à la couche oxydée. De même une partie de la chute anodique du potentiel se rapporte à la couche oxydée.

P. Conjeaud. — Une question de détail: Quel est l'intérêt, lors de la préparation des couches minces d'aluminium, de les condenser sur mica, ce qui est une technique relativement peu nouvelle et compliquée?

D. V. Ignatov. — De toutes les substances (mica, chlorure de sodium, pellicules organiques) qu'on utilise comme support lorsqu'il faut obtenir des pellicules minces de métaux, le mica est la substance la plus pure. En outre les pellicules de nombreux métaux (Al, Cu, Cr, Au, Ag et autres) sont facilement séparées du mica par simple plongée dans l'eau.

G. Valensi. — La conclusion proposée par l'auteur sur la nature de la diffusion à travers l'oxyde, consistant plus particulièrement en oxygène actif allant de la phase gazeuse vers le métal vierge, est-elle généralisable, depuis les conditions dans la décharge où le champ est préétabli aux conditions ordinaires d'oxydation de l'aluminium dans l'oxygène ou dans l'air, sous la pression normale et à température plus ou moins élevée? Dans cette seconde hypothèse, les théories devenues classiques de Wagner ou de Mott seraient donc défectueuses?

D. V. Ignatov. — On ne peut pas généraliser cette conclusion directement, car à la cathode par exemple on observe un chauffage local. Mais, même dans ce cas, l'influence du champ devrait se faire sentir. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'obtenir des relations séparées entre la vitesse d'accroissement de la couche d'oxyde d'une part, la densité du courant et la chute du potentiel sur la couche d'autre part. Il sera utile d'obtenir dans ce but les données sur les constantes de diffusion dans les systèmes oxydés en fonction de la tension du champ électrique. Nous poursuivons des recherches dans ce sens.

Nous supposons que les données de Wagner et de Mott sur la nature des systèmes oxydés et sur le mécanisme de diffusion peuvent ne pas changer. Pourtant il ne s'ensuit pas que la théorie d'oxydation de Wagner et de Mott ne doit pas se développer en raison de nouvelles données expérimentales.

ETUDE DE L'INTERACTION DES MÉTAUX ET DE L'OXYGÈNE PAR LA MÉTHODE DE LA MESURE DES POTENTIELS VOLTA

par R. BOURSTEIN

(U.R.S.S.)

(*Manuscrit reçu le* 1-6-1956)

Dans l'étude des propriétés des gaz adsorbés ou des composés superficiels, on peut obtenir de précieuses données sur le mécanisme de l'interaction entre le gaz et le métal en mesurant le potentiel d'extraction électronique.

Selon la majorité des données, que l'on trouve dans la littérature, l'oxygène adsorbé augmente le potentiel d'extraction de l'électron du métal (1). Toutefois au moment de la publication de nos travaux (3, 4), un certain nombre d'auteurs avaient déjà signalé que le potentiel d'extraction électronique peut diminuer par suite de l'interaction des métaux avec l'oxygène (2).

Nous avons étudié les variations du potentiel d'extraction électronique pendant les stades primaires de l'oxydation du fer (3) et du nickel et lors de l'absorption de différentes quantités d'oxygène sur le platine (4). Les données obtenues témoignent de la modification de nature de la liaison métal-oxygène suivant les conditions de l'interaction.

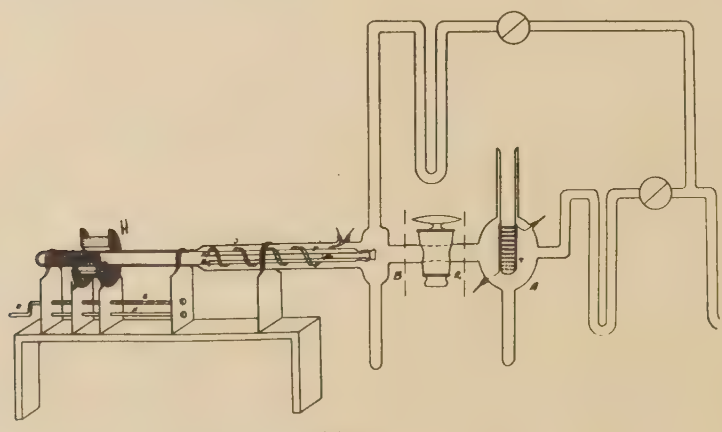


Fig. 1.

L'étude de la variation du potentiel d'extraction électronique causée par l'oxygène absorbé a été faite par la méthode thermoélectronique. L'appareil (fig. 1) dans lequel les expériences étaient effectuées n'est autre chose qu'une diode avec cathode mobile en tungstène, le métal étudié servant d'anode. Avant de procéder à l'expérience, ce dernier était réduit dans l'hydrogène et dégazé par chauffage dans le vide. La surface réelle de l'anode était de 30 à 40 cm². Pendant les mesures d'absorption la cathode était transférée à l'aide de l'électro-aimant H du ballon A, dans lequel se trouvait l'anode, dans la partie B, les deux électrodes étant séparées par le robinet R. Grâce à un arrangement spécial le contact avec les appareils de mesure n'était pas interrompu. On pouvait réaliser avec ce système l'absorption de l'oxygène sur l'anode sans contaminer la cathode et dégazer les deux électrodes indépendamment l'une de l'autre. En relevant les caractéristiques de la diode avec l'anode réduite et dégazée et avec l'anode ayant absorbé des quantités différentes d'oxygène, on peut déterminer d'après le déplacement des caractéristiques le rapport entre la quantité d'oxygène absorbé et la différence de potentiel de contact (*) (potentiel Volta). Au cours des expériences réalisées avec le fer et le platine lors des mesures de

(*) La différence de potentiel de contact (D. P. C.) avec le signe + correspond à une diminution, avec le signe — à une augmentation du potentiel d'extraction électronique.

la différence de potientiel de contact, l'anode était chauffée par le rayonnement de la cathode jusqu'à 90° C. Pour les expériences dans lesquelles l'absorption était effectuée à — 120° C nous avons employé un appareil modifié permettant de refroidir l'anode par l'air liquide; la température de l'anode pendant la mesure de la différence de potentiel de contact était de — 120° C.

Les stades primaires de l'oxydation du fer ont été étudiés pour l'intervalle de température de — 120° à + 270°. Pour les basses températures (— 120° C) à mesure que la quantité d'oxygène absordé grandit, le potentiel d'extraction électronique augmente (fig. 2, courbe 1). A une température

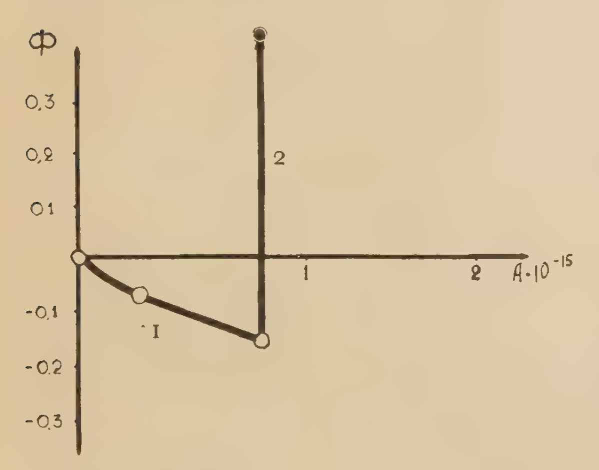


Fig. 2. — Relation entre la D. P. C. (Φ) et la quantité d'oxygène absorbé (A) par cm² de surface réelle du fer

$$A = \frac{\text{nombre de molécules}}{\text{cm}^2}$$

○ absorption à — 120° C
● absorption à + 100° C.

plus élevée (+ 100° C) l'accroissement de la quantité d'oxygène absorbé, allant jusqu'à 2.10^{15} molécules par cm², est accompagné d'une diminution du travail de sortie (fig. 2, courbe 2). Si l'on augmente encore la quantité d'oxygène absorbé le travail de sortie commence à augmenter (fig. 3).

Des expériences analogues ont été effectuées à 150° C. Dans ce cas on a également observé une diminution du potentiel d'extraction électronique mais le maximum de la courbe est déplacé vers $3{,}5.10^{15}$ molécules d'oxygène par cm². Avec l'augmentation de la quantité d'oxygène absorbé, le potentiel d'extraction électronique augmente et dépasse finalement de 0,19 V, le travail de sortie du métal pur. Une augmentation ultérieure de la quantité d'oxygène absorbé ne modifie plus le potentiel d'extraction électronique. A 270° la position du maximum est déplacée vers une absorption plus forte et correspond à 7.10^{15} molécules par cm². Lorsque la quantité d'oxygène absorbé dépasse 10.10^{15} molécules par cm², on observe des variations irrégulières du travail de sortie, ce qui est probablement en rapport avec la rupture du film d'oxyde de fer (fig. 3).

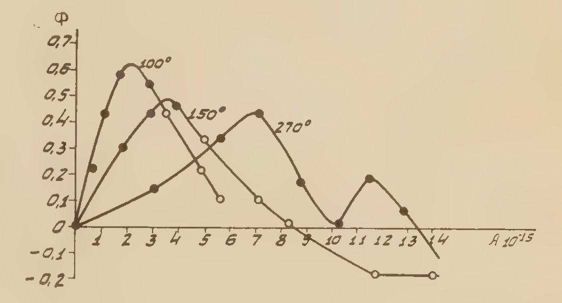


Fig. 3. — Relation entre la D. P. C. (Φ) et la quantité d'oxygène absorbé (A) par cm² de surface réelle

$$A = \frac{\text{nombre de molécules}}{\text{cm}^2}$$

○ absorption rapide de l'oxygène
● absorption lente de l'oxygène.

Ainsi, les résultats obtenus permettent d'affirmer que l'oxygène absorbé par le fer à basse température augmente le potentiel d'extraction électronique. Dans ces conditions la partie négative de la couche double est à l'extérieur. La diminution de travail de sortie causée par l'absorption de l'oxygène, que l'on observe lorsque la température s'élève, est probablement due à la pénétration de l'oxygène sous la couche superficielle des atomes du métal. Dans ce cas il se forme une double couche dont la partie positive est du côté extérieur. L'augmentation du potentiel d'extraction électronique avec l'accroissement ultérieur de la quantité d'oxygène absorbé est due à la formation d'un oxyde superficiel ayant les propriétés d'une phase nouvelle. Lorsque la surface est entièrement couverte par cet oxyde, le potentiel d'extraction électronique cesse de varier avec l'augmentation de la quantité d'oxygène absorbé.

Cette transition entre des formes différentes d'absorption de l'oxygène est clairement visible sur la fig. 2, où l'on voit que l'augmentation du travail de potentiel d'extraction électronique avec l'absorption d'oxygène à basse température est suivie d'une diminution lorsque la température s'élève.

Les phénomènes observés lors de l'absorption de l'oxygène sur le fer sont analogues à ceux que l'on observe dans le cas de l'adsorption de l'hydrogène sur le potassium (5). Cependant, dans le cas qui nous occupe, on ne peut adopter complètement les conceptions développées par les auteurs de ce travail, puisque la quantité d'oxygène correspondant aux maxima des courbes surpasse de beaucoup la quantité

nécessaire pour la formation d'une couche unimoléculaire. En outre, la position du maximum sur les courbes de la figure 3 se déplace lorsque la température change.

L'augmentation de la limite d'absorption rapide de l'oxygène, que l'on observe pour le fer lorsque la température s'élève, peut être expliquée par une variation de l'énergie d'activation à mesure que l'oxygène pénètre plus profondément dans le fer. En accord avec cette hypothèse, lorsque la température s'élève, les atomes de fer appartenant à des couches de plus en plus profondes deviennent capables de réagir rapidement avec l'oxygène. Des expériences spécialement faites ont montré que le déplacement des courbes de la figure 3 ne peut être expliqué par la dissolution de l'oxygène dans la masse du fer.

Pour expliquer les variations de la différence de potentiel de contact avec la température, on peut supposer que les atomes d'oxygène, pénétrant à une profondeur définie sous la couche extérieure des atomes de fer, produisent un décroissement maximum du travail de sortie. Lorsque cette distance est dépassée, l'action de l'oxygène décroît et le potentiel d'extraction électronique commence à augmenter. Il faut admettre que, lorsque la température s'élève (100-270°), les atomes d'oxygène pénètrent plus profondément. Dans ce cas les changements dans la position géométrique des atomes de l'oxygène doivent amener une augmentation du potentiel d'extraction électronique lorsque la température s'élève.

Les résultats que nous venons d'exposer sont en accord avec ceux obtenus en collaboration avec V. Pavlova (6) dans l'étude par des méthodes électrochimiques des propriétés d'électrodes de fer contenant des quantités variables d'oxygène. Au cours de ces expériences, la surface de l'électrode de fer, réduite dans l'hydrogène et dégazée par chauffage dans le vide, absorbait différentes quantités d'oxygène de la phase gazeuse. On mettait alors le fer en contact avec une solution alcaline dégazée et on déterminait la relation entre le potentiel et la densité du courant.

Comme on le voit sur la figure 4, de petites quantités d'oxygène ne rendent pas l'électrode passive, mais au contraire accroissent son activité. A mesure que la quantité d'oxygène s'élève jusqu'à 3.10^{15} molécules par cm² de surface réelle, il se produit une passivation de l'électrode de fer. L'activation du fer par l'absorption de petites quantités d'oxygène, que l'on constate dans la réaction électrochimique, a déjà été établie par d'autres méthodes dans un de nos travaux précédents.

Les résultats obtenus récemment en collaboration avec N. Shourmovskaia au cours de l'étude de l'influence de l'oxygène absorbé par le nickel sur le travail de potentiel d'extraction électronique sont analogues à ceux que nous venons d'exposer pour le cas du fer.

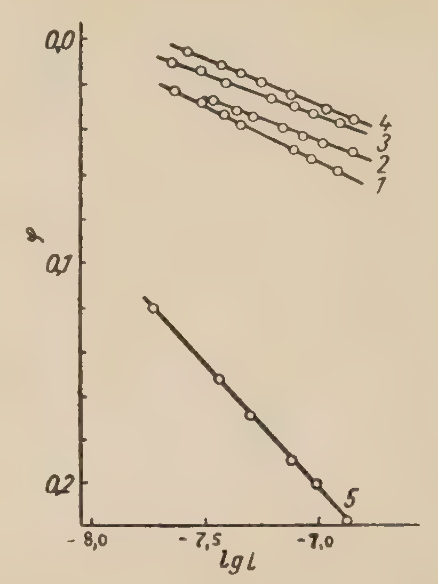


Fig. 4. — Rapport de φ et de lg i. Électrode de fer dans une solution 0,28 N NaOH.

1. Électrode dégazée; 2. Électrode après absorption de $0,2.10^{15}$ molécules de O_2 par cm²; 3. $0,54.10^{15}$ molécules de O_2 par cm²; 4. $1,1.10^{15}$ molécules de O_2 par cm²; 5. 3.10^{15} molécules de O_2 par cm². Le potentiel est rapporté à l'électrode à hydrogène dans la même solution. Toutes les valeurs se rapportent à 1 cm² de surface réelle.

Grâce à l'augmentation de la sensibilité des mesures de la différence de potentiel de contact, on est parvenu au cours de ces expériences à abaisser la température de l'anode jusqu'à 35° C. Les résultats obtenus mettent en évidence que l'oxygène absorbé par le nickel, en quantité de $1,5.10^{15}$ molécules par cm² de la surface réelle, à 35° augmente le travail de sortie (0,1 V); lorsque la température d'absorption de l'oxygène s'élève à 45° et à 100°, le travail de sortie diminue respectivement de 0,02 et de 0,35 V. On observe ainsi pour le nickel comme pour le fer un changement de signe de la charge de la couche double électrique lorsque la température d'absorption de l'oxygène s'élève (fig. 5).

L'action de l'oxygène sur le potentiel d'extraction électronique est différente dans le cas du platine. A température ordinaire et à basse pression, l'absorption de l'oxygène sur le platine est insignifiante. Dans l'intervalle de 200 à 800° C le platine soigneusement dégazé peut absorber des quantités considérables d'oxygène, correspondant à 600 couches à 800° C.

Les résultats obtenus avec du platine (9), ayant absorbé 17.10^{15} molécules d'oxygène par cm² ou 41.10^{15} molécules d'oxygène par cm² à 200° C, montrent que la faible augmentation du potentiel

d'extraction électronique (0,2 V), que l'on observe immédiatement après l'absorption, disparaît au bout de douze heures et que la courbe caractéristique du platine ayant adsorbé de l'oxygène est la même que celle du platine pur. Cet effet est dû à la pénétration profonde de l'oxygène, dans le platine. La même quantité d'oxygène, qui à 200° modifie le potentiel d'extraction électronique, n'a aucun effet sur sa valeur dans le cas où l'absorption a lieu à 400° C, ce qui s'explique par la pénétration rapide de l'oxygène dans le platine en profondeur.

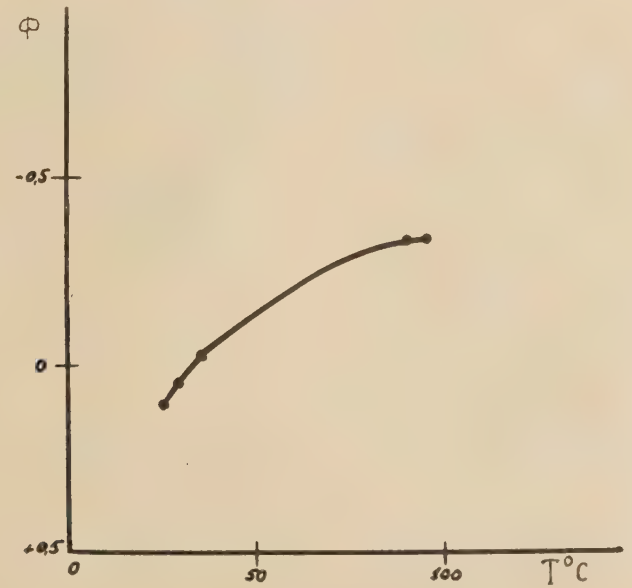


Fig. 5. — Variation de la D. P. C. (Φ) avec le température après l'absorption de $1{,}5.10^{15}$ molécules d'oxygène par cm² de surface réelle de Ni.

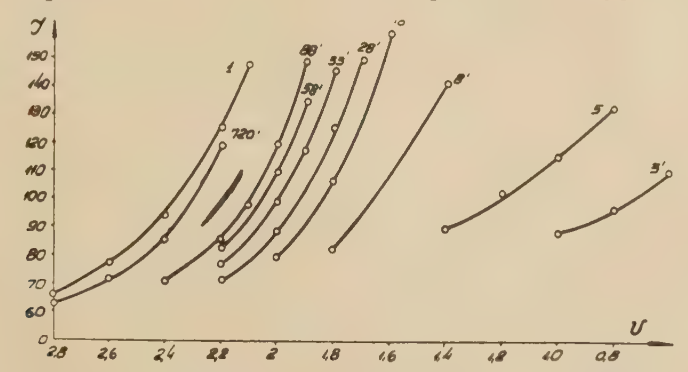


Fig. 6. — I : Variation du courant d'émission; V : tension anodique.
Les chiffres au-dessus des courbes indiquent le temps écoulé à partir du début des mesures.
$A = 200.10^{15}$ O_2 sur Pt à 400° C.

Toutefois, lorsque la quantité d'oxygène absorbé à 400° augmente, les couches plus proches de la surface commencent à se saturer et la pénétration de l'oxygène dans la profondeur du platine se ralentit. L'absorption de grandes quantités d'oxygène — de l'ordre de 100.10^{15} - 200.10^{15} molécules par cm² — conduit à une augmentation du potentiel d'extraction électronique jusqu'à 1,5 V. Or, après 12 heures, le travail de sortie est le même que pour le platine pur, ce qui s'explique aussi par la pénétration profonde de l'oxygène dans le platine (figure 6). Il n'en est plus de même lorsque l'oxygène est absorbé par le platine à 800° (figure 7). Dans ce cas l'accroissement de la quantité de l'oxygène absorbé conduit à une augmentation stable du potentiel d'extraction électronique qui, lorsque l'absorption atteint 233.10^{15} molécules par cm², est égale à 1,5 V. En admettant

que, lors de la formation d'une couche monoatomique sur la surface du platine, la différence de potentiel prend une valeur constante, il y a lieu de supposer qu'à 800° presque tout l'oxygène absorbé pénètre

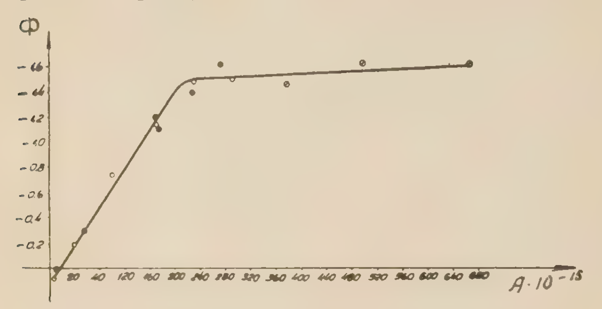


Fig. 7. — Relation entre la D. P. C. (Φ) et la quantité d'oxygène absorbé sur le platine à 800° C.

dans le réseau cristallin du platine. Seule une petite partie (1,3.10^{15} molécules par cm^2) d'oxygène solidement lié reste sur la surface du platine.

Nous avons montré dans un de nos travaux [8] la relation étroite qui existe entre les données obtenues par des mesures de différence de potentiel de contact et par l'étude électrochimique de l'électrode de platine.

Ces résultats que nous venons d'exposer témoignent de l'existence de différentes formes d'interaction de l'oxygène avec des métaux. Ces résultats montrent aussi que les données contradictoires relatives à l'influence de l'oxygène sur le potentiel d'extraction électronique, que l'on trouve dans différentes publications, s'expliquent par des différences dans les quantités d'oxygène absorbé et les conditions de son interaction avec les métaux.

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à l'académicien A. Froumkine pour l'intérêt qu'il a témoigné à ces travaux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. L. Hughes et L. A. Du Bridge. — *Photoelectric phenomena*, 1932.
I. H. de Boer. — *Electron emission and adsorption phenomena*, 1935.
B. Tsarev. — *Différence de potentiel de contact* (*Russe*), 1955.

(2) K. Breuer. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 109.
Hunter. — *Ph. Mag.*, 1935, **19**, 959.
R. Cashmann et W. Huxford. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 734.
S. Roginski. — *Problèmes de la Cinétique et de la Catalyse* (*russe*), 1937, **3**.
P. Dankov. — *Travaux de la 2e Conférence sur la corrosion des métaux* (*russe*), 1943, II, 199.

(3) R. Bourstein et M. Sourova. — *C. R. de l'Académie des Sc. de l'U.R.S.S.* 1948, **61**, 75.
R. Bourstein, M. Sourava, et I. Zaideman. — *J. Chim. Phys.* (*russe*), 1950, **24**, 214.
R. Bourstein, N. Shoumilova, K. Golbert. — *Acta Phys. Chim. U.R.S.S.*, 1946, **21**, 785.

(4) T. Kalich, R. Bourstein. — *C. R. de l'Académie des Sc. de l'U.R.S.S.*, 1951, **81**, 1093.

(5) P. Loukirsky, S. Ryjanov. — *Zeit. f. Ph.*, 1932, **75**, 249.

(6) Les résultats sont brièvement exposés dans l'article de A. Frumkin. — *Zeit. Electrochem.*, 1955, **59**, 807.

(7) N. Shoumilova, R. Bourstein. — *C. R. de l'Académie des Sc. de l'U.R.S.S.*, 1948, **61**, 475.

(8) T. Kalich et R. Bourstein. — *C. R. de l'Académie des Sc. de l'U.R.S.S.*, 1953, **89**, 463.

DISCUSSION

En l'absence de l'auteur, cette communication a été présentée par Mme Gorbounova.

G. Valensi demande des précisions concernant les solutions par rapport auxquelles ont été mesurés les potentiels des électrodes de platine diversement saturées en oxygène, puisque ces résultats ont été mis en parallèle avec les variations concommittantes de la tension d'extraction de l'électron dans ces mêmes platines.

Mme Gorbounova répond que la partie électrochimique du travail est relativement ancienne et fournit les références bibliographiques correspondantes.

W. M. H. Sachtler. — Il est bien entendu qu'il est impossible de libérer un métal de point de fusion aussi bas que le fer des dernières traces de gaz, particulièrement de l'oxygène, par chauffage sous vide. Même dans le cas du platine, les études de Mignolet ont prouvé que le potentiel de surface mesuré pour des gaz adsorbés sur platine *massif* sont sans valeur pour l'éclaircissement du problème de la polarité de la couche d'adsorption sur métaux purs. J'aurais aimé demander à l'auteur s'il est possible de décrire les systèmes qu'il a étudiés par le modèle : métal/semi-conducteur/couche d'adsorption. On ne sait pas si, dans ce cas, les photoélectrons proviennent du niveau de Fermi du métal ou d'un niveau quelconque dans le semi conducteur; la simple formule de Helmholtz ne serait plus applicable pour évaluer les changements du potentiel d'extraction.

DISCUSSION GENERALE

J. Bénard. — Le programme du colloque, établi de longue date, prévoyait une discussion générale avant la clôture de nos travaux. En fait plusieurs aspects fondamentaux de la formation des films sur les métaux ont été discutés d'une manière si approfondie dans les jours précédents, qu'il paraît inutile d'y revenir aujourd'hui. Je pense en particulier aux problèmes de cinétique, aux problèmes d'épitaxie, et dans une certaine mesure aux problèmes liés à l'adsorption chimique. Il en est d'autres par contre au sujet desquels il pourrait être souhaitable d'avoir de nouveaux échanges, soit pour essayer de tirer des conclusions, soit pour définir une ligne de conduite en vue d'expériences futures.

Sur le plan des méthodes, nous devons nous féliciter d'avoir entendu un ensemble d'exposés et de discussions donnant une idée très exacte de la façon dont se pose maintenant le *problème de la mesure des épaisseurs des films minces*. Il semble exister d'assez nombreux recoupements entre les résultats obtenus par des méthodes aussi différentes que la gravimétrie, l'électrométrie, la polarimétrie, les méthodes interférentielles et la radioactivité. L'accord obtenu est en général satisfaisant et les divergences, lorsqu'il en subsiste, semblent relever moins d'erreurs systématiques ou accidentelles liées aux méthodes elles-mêmes, que du fait que ces méthodes ne réagissent pas de la même façon aux imperfections de structure ou aux irrégularités morphologiques du film. A plusieurs reprises il nous a été donné en effet de constater ici-même que des films possédaient des structures granuleuses ou poreuses, de sorte que les valeurs de l'épaisseur donnée par les diverses méthodes ne pouvaient présenter pour de tels films aucune signification réelle et ne pouvaient se comparer. Il semble donc qu'il faille faire maintenant des mesures comparatives au moyen de plusieurs méthodes, sur des films dont la morphologie a été systématiquement modifiée, soit en partant de surfaces métalliques préparées dans des conditions différentes, soit en opérant les réactions dans des conditions de milieu, qui agissent sur la morphologie. A cet égard il serait souhaitable que toute mesure de l'épaisseur d'un film soit accompagnée d'un diagramme de diffraction électronique et surtout d'une microscopie électronique, afin de préciser la signification exacte du chiffre d'épaisseur obtenu.

Tous les progrès qui pourront être faits dans cette voie se trouvent liés à ceux qui seront acquis dans la connaissance des états de surface, sur l'importance desquels le Professeur Chaudron a si justement attiré l'attention dans son exposé introductif. Le problème de la définition d'une surface de référence idéale du triple point de vue géométrique, cristallographique et physicochimique paraît être en effet l'un des plus difficiles qui puisse être proposé à l'expérimentateur.

Dans un autre ordre d'idée, *l'existence d'un processus de germination*, lorsque la réaction se poursuit au delà de la première couche réticulaire, a été démontrée par plusieurs expérimentateurs au cours de ces journées. Ce phénomène, sur lequel l'attention a été attirée il y a quelques années, semble se manifester toutes les fois qu'une réaction superficielle s'opère dans des conditions de réactivité élevée et grâce à un faible apport de réactif. Il est observé par conséquent de préférence à température élevée et sous pression relativement basse, mais il est fort possible qu'il intervienne, souvent très brièvement il est vrai, dans tous les cas. Le problème se pose de connaître l'origine de cette germination. Si l'on en croit les points de vue qui ont été développés, trois catégories d'explications restent possibles. La première rapporte l'origine des germes d'oxyde aux dislocations qui sont présentes à la surface du métal et constituent des points de réactivité accrue. Dans cette hypothèse l'oxydation ne se produirait que sur les germes et le reste du métal resterait inattaqué. La seconde explication consiste à voir dans la germination un phénomène secondaire s'apparentant à une coalescence de la phase oxyde dans un milieu quasi-bidimensionnel. Dans cette hypothèse l'oxydation se produirait simultanément en tous les points de la surface par l'intermédiaire d'un film d'oxyde de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur. La troisième explication assimile la germination à une précipitation consécutive à un état de sursaturation de l'oxygène dans les régions superficielles du métal. Elle serait donc liée aux possibilités de diffusion de l'oxygène dans le métal, au voisinage immédiat de l'interface. J'ai pour ma part une certaine préférence pour la deuxième conception, mais j'estime qu'un choix définitif serait prématuré compte tenu des résultats expérimentaux dont nous disposons actuellement. Il se peut d'ailleurs que chacune d'elles puisse se trouver justifiée dans certaines conditions particulières. Parmi les expériences qui nous permettront sans doute de nous prononcer dans l'avenir, il faut mentionner en premier lieu celles qui ont pour but de déterminer l'influence de l'orientation cristalline, de la température et de la pression sur le nombre des germes par unité de surface.

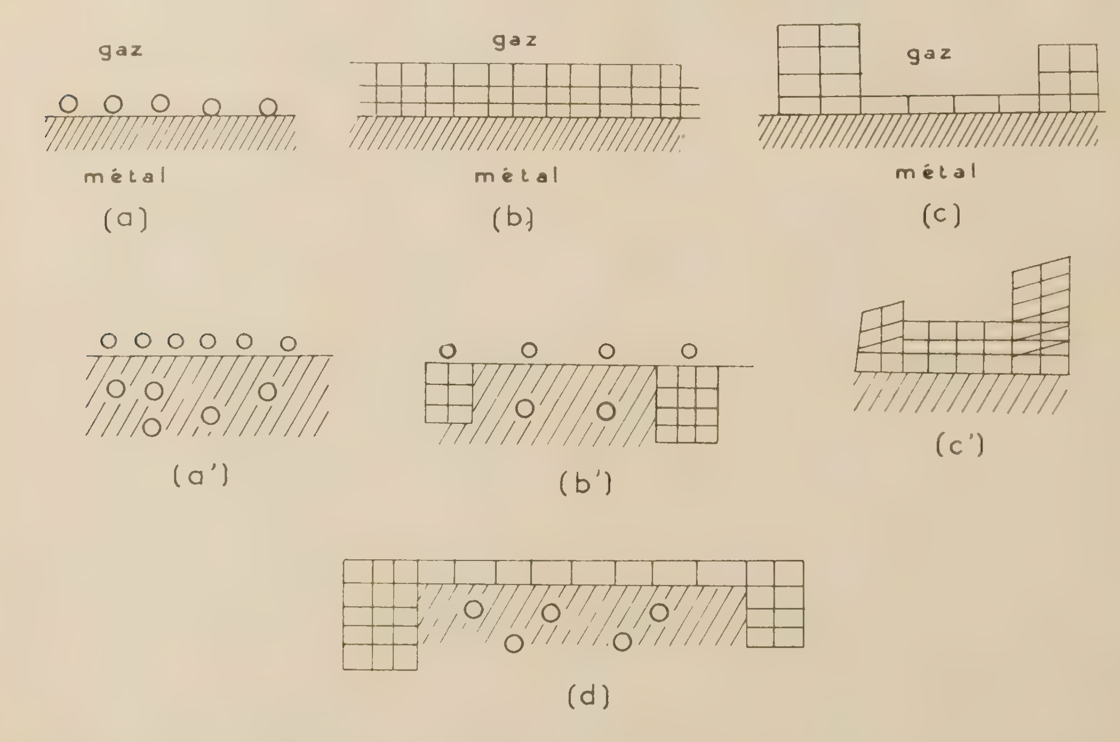
Les problèmes liés au *mécanisme de l'adsorption chimique* ont longuement retenu notre attention. En stricte logique il eût fallu placer ce chapitre au début de la réunion, puisque dans l'interaction d'un gaz doué d'affinité sur un métal, l'acte initial consiste dans l'adsorption chimique. L'expérience a montré cependant que nous étions mieux armés pour aborder cette question si délicate après avoir sinon épuisé, du moins pris conscience de l'ensemble des problèmes posés par le développement ultérieur d'une phase nouvelle à la surface du métal. Afin d'éviter que l'ensemble du problème de l'adsorption ne fut envisagé, ce qui aurait risqué d'exclure la possibilité d'aborder ce qui constituait l'objet même de la réunion, le Comité organisateur avait décidé de limiter en principe la discussion aux modifications permanentes apportées par l'adsorption chimique aux propriétés superficielles ou massiques de l'adsorbant : magnétisme, conductibilité, potentiel d'extraction des électrons. Ces modifications, qui constituent le prélude à l'apparition de la phase nouvelle à l'interface métal-gaz témoignent, on nous l'a démontré par de très belles expériences, de l'existence d'interactions profondes entre l'adsorbat et la surface du métal. Elle se manifestent avec une sensibilité extrême. C'est cette sensibilité même qui rend si délicate la confrontation des résultats expérimentaux, obtenus dans les différents laboratoires, sur des films de métaux condensés dans des conditions qui ne sauraient jamais être rigoureusement les mêmes, quelles que soient les précautions prises. On ne peut s'empêcher de rapprocher d'autre part ces difficultés de celles qu'ont éprouvées d'autres expérimenteurs lorsqu'ils ont cherché à déterminer d'une manière reproductible la cinétique de croissance des films d'oxyde de quelques dizaines ou de quelques centaines d'angströms d'épaisseur.

En ce point la question se pose de relier les données de

l'adsorption chimique à celles que l'on possède sur les films minces d'oxyde. On ne peut qu'être frappé en effet par l'existence d'un hiatus dans nos connaissances à ce stade de la réaction. En effet, d'une part on étudie les propriétés d'une surface métallique recouverte d'une couche d'oxygène monoatomique adsorbée chimiquement et échangeant avec les atomes d'oxygène des forces de liaison partiellement covalentes, d'autre part on étudie celles d'une couche d'oxyde dans laquelle les liaisons sont essentiellement ioniques, et dont l'épaisseur peut ne pas excéder celle d'une maille cristalline. Mais comment pouvons-nous concevoir à l'échelle du réseau cristallin le passage réversible d'un état à l'autre?

G. Valensi. — Dans l'état actuel de la cinétique hétérogène, les intermédiaires selon lesquels une couche d'adsorption (*a*) se transforme tout d'abord en un réseau superficiel (*b*) d'épaisseur égale à 25 Å environ pour laisser ensuite apparaître des noyaux (*c*) localisés, nous intriguent tous, autant que M. Bénard.

réseaux ont été étudiés par Natta et Strada, qui ont aussi constaté que CoO pouvait dissoudre des quantités importantes d'oxygène sans changer de structure; il s'agit d'états saturés non observables en présence de Co_3O_4 et qui peuvent en tous cas se résoudre par cristallisation spontanée fournissant Co_3O_4, quand un certain degré de sursaturation est acquis. Dans la recherche cinétique, Co_2O_3 (isolable par indirecte à température plus basse) est dissocié dans l'intervalle de température où la vitesse de fixation directe de l'oxygène est suffisamment grande. Quand on oxyde le cobalt au-dessus de 800° C, seule la couche CoO est thermodynamiquement possible, tandis qu'au-dessous de 600° C l'oxyde Co_3O_4 prédomine très nettement dans le système de couches simultanément prévisibles (voir notamment les travaux de Johns et Baldwyn). L'on peut donc calculer les énergies d'activation des oxydations respectives de Co en CoO et de CoO en Co_3O_4, mais, si l'on oxyde CoO préalablement préparé pur, l'avancement, après une absorption relativement importante, subit une perturbation brusque à



La confrontation d'idées personnelles, dont le caractère hypothétique pourrait de proche en proche se dissiper à l'épreuve des expériences qu'elles suggèrent, semble cependant aussi utile que celle des résultats positifs et je vais donc me permettre de soumettre à votre jugement des impressions provisoires, en grande part issues des exposés entendus cette semaine. Rappelons qu'il y a deux processus de nucléation *a priori* vraisemblables : le premier résulte d'impacts directs de la phase gazeuse contre l'interface; sa réalité semble établie par la comparaison des mesures de M. Gulbransen ou de M. Schwab avec le nombre calculable des chocs. Le second impliquerait, après son adsorption (*a*), une dissolution (ou sorption) du gaz (*a'*), elle-même suivie de coalescence (*b'*) en germes discrets de phase nouvelle. A l'appui de cette possibilité, je voudrais rappeler certains résultats de Mme Chauvenet sur l'oxydation du cobalt (voir *Metallurgia Italiana* 1950). Le cobalt possède les oxydes Co_2O_3, Co_3O_4, CoO dont les

un instant assez mal reproductible : deux lois paraboliques distinctes sont successivement suivies à une même température. L'énergie d'activation de la première correspond à celle observée en oxydant le cobalt en CoO; celle de la seconde correspond à celle déjà attribuée à l'oxydation de CoO en Co_3O_4. L'on ne peut que reconnaître la nucléation effective de la phase CoO, sursaturée d'oxygène, en phase Co_3O_4.

Les conditions avantageant le premier processus (impact direct) consistent en : 1) une température peu élevée, puisque la solubilité des gaz dans les corps solides augmente généralement avec la température; 2) une pression peu élevée en vertu de la loi de Henry (cas des expériences de M. Gulbransen); 3) une faible solubilité spécifique, c'est-à-dire une composition du corps de fond toujours pratiquement stœchiométrique (cas des expériences de M. Schwab). Des conditions opposées (cas des expériences faites par les collaborateurs de M. Bénard) pourraient par contre favoriser le second processus (co-

alescence). Dès lors, les modèles que je propose pourraient ainsi se décrire :

A) *Impact direct.* — La couche d'adsorption (*a*) arrive à saturation, c'est-à-dire constitue à la limite un film unimoléculaire ordonné dont la stabilité est due à la valeur minimale de l'énergie d'interaction superficielle métal-gaz. De nouvelles couches, encore épitaxiques par rapport au métal, peuvent recouvrir cette première assise. Toutefois, quand l'épaisseur du revêtement devient relativement importante (25 Å?), l'état acquis se révèle thermodynamiquement métastable parce que la forme cristalline stable du composé engendré n'est pas la forme épixatique. Aux points où l'énergie du réseau primitif atteint une certaine valeur critique, sa transformation s'accomplit livrant des germes de phase stable (*c'*), d'ailleurs destinés à grossir par impact direct, sans épitaxie, comme l'a constaté M. Gulbransen. Une nouvelle énergie d'activation peut être nécessaire au dit grossissement, comme l'a démontré M. Schwab.

B) *Coalescence.* — Pourtant un tel processus d'impact direct paraît peu compatible avec les observations de M. Bénard et de ses collaborateurs, dénotant conjointement la disparition de l'état (*b*) et l'épitaxie des noyaux qui le remplacent : *il me paraît thermodynamiquement exclu qu'une couche* (*b*) *de courbure infinie puisse se creuser au profit d'amas* (*c*) *de faible courbure moyenne, si une diminution concommittante de l'énergie réticulaire ne compense* (*et au delà*) *l'augmentation d'énergie superficielle.* Indépendamment du rôle que peuvent jouer les dislocations, je ne puis comprendre les résultats de M. Bénard que par la coalescence en profondeur d'une solution sursaturée métastable à la faveur des fluctuations spatiales de sa composition. De plus, sa résolution locale (*d*) en germes sous-jacents peut avoir pour effet d'amincir l'ordonnance primitive (*b*) au point de la dissimuler aux moyens d'observation utilisés, parce qu'elle pourrait subir une dissolution partielle ultérieure par suite du déplacement de l'équilibre de solubilité gazeuse que la nucléation a perturbé. Enfin le plissement concommitant du métal entre les germes formés, qu'a aussi observé M. Benard, fournit un argument de plus en faveur d'une telle interprétation, parce que la cristallisation sous-jacente du composé engendré exige un accroissement de volume, le coefficient Δ de Pilling et Bedevorth étant supérieur à l'unité : seule la déformation plastique du métal, soumis à de telles tensions latérales, peut permettre l'expansion du composé.

Encore une fois, tout ceci est hypothétique ; mon seul but est de susciter la discussion des spécialistes des divers domaines impliqués par les réactions superficielles et qui sont aujourd'hui réunis, en vue d'une harmonisation souhaitable de nos points de vue respectifs et de l'orientation à donner, comme conséquence, à de nouvelles expériences.

J. Bardolle. — Toute tentative d'explication du phénomène de nucléation doit tenir compte de l'effet de la tension superficielle de l'oxyde à haute température. Nous avons montré (Thèse, Paris, 1955) que, si l'on forme de l'oxyde par oxydation de 30 mn à 400° C dans l'air, ce film chauffé ensuite sous vide à 850° C subit une véritable coalescence et se rassemble en des points particuliers de la surface en donnant des germes.

J. Bénard. — Je crois que l'ensemble des résultats expérimentaux dont nous disposons actuellement établit d'une manière indubitable l'existence de phénomènes de nucléation à l'origine des réactions d'oxydation. Mais je ne crois pas qu'il soit nécessaire, ni même possible, d'admettre que ces phénomènes se produisent dans tous les cas à la même échelle et suivant le même processus.

On nous signale en effet des phénomènes de nucléation dans lesquels la dimension des germes d'oxyde n'excède pas quelques dizaines d'angströms, comme dans les expériences de Harris, faites sur le cuivre à température relativement basse et sous pression relativement élevée (référence mémoire Gwathmey).

Nous constatons, par ailleurs, des phénomènes de nucléation à l'échelle du dixième de micron, qui se manifestent par exemple dans la constitution fréquemment granuleuse des films d'oxyde à teintes d'interférence. C'est à peu près à la même échelle que se manifestent les phénomènes de nucléation signalés par Hibbard et Dunn à la surface des alliages fer-silicium.

Nous disposons enfin d'études très complètes sur la formation de nuclei de dimensions plus grandes grâce aux expériences de Bardolle sur le fer, de Grønlund sur le cuivre et plus récemment de Martius sur le nickel. Nous savons, en particulier d'après les expériences de ces auteurs, que les germes observés se développent en fonction du temps et que leur nombre est influencé par la pression et la température.

Il n'est évidemment pas interdit de penser que ces phénomènes puissent être rapportés à une origine commune et M. Bardolle vient de nous rappeler fort opportunément qu'il existait dans les films les plus minces une tendance naturelle à la coalescence, se manifestant dès que la température est suffisamment élevée pour assurer la mobilité ionique dans le réseau de l'oxyde. Toutefois les caractères attribués aux différents types de germes : dimensions, morphologie, cinétique de croissance, apparaissent actuellement comme si dissemblables qu'il nous paraît prématuré de chercher à établir à leur sujet une théorie absolument générale.

* * *

S. Tolansky. — Dans la détermination colorimétrique de l'épaisseur d'un film mince, c'est l'épaisseur optique qui intervient et non l'épaisseur réelle. Si l'épaisseur réelle est t et l'indice de réfraction μ, l'épaisseur optique est $\mu t + e$, expression dans laquelle e représente la différence de phase optique à la réflexion aux interfaces inférieure et supérieure du film. Sur des cristaux orientés cette différence de phase peut conduire à des couleurs différentes pour des films de même épaisseur réelle. L'interprétation est par conséquent difficile. De plus, s'il y a épitaxie, le film peut être biréfringent et ceci peut modifier la couleur. On devrait donc toujours faire également usage de la lumière polarisée. Dans les cas convenables, on peut démontrer par interferométrie (avec des franges d'interférence de même ordre chromatique) que le film et bien biréfringent. Dans l'expression $\mu t + e$, il est possible d'évaluer la variable t par la méthode d'interférométrie à ondes multiples, si un film protecteur (par exemple en formvar) est disposé de manière à recouvrir une moitié du cristal. La marche laissée après élimination du revêtement protecteur peut être alors mesurée par interférométrie.

L. G. Parratt. — Je suis en parfait accord avec les remarques de M. Tolansky au sujet des différentes constantes optiques entrant en jeu dans la réflexion de la lumière dans la méthode d'interferométrie à ondes multiples pour la mesure de l'épaisseur d'un film mince sur un support. Je désirerais attirer l'attention sur un autre facteur. Les courbes de réflexion totale des rayons X, que j'ai présentées le premier jour de ces conférences, indiquent une porosité appréciable à l'interface entre le film et son support. Ceci est vrai, que le film soit un métal ou un oxyde, et le degré de porosité dépend du support particulier choisi, et probablement de l'épaisseur du film. On ne peut donner une interprétation physique raisonnable de l'épaisseur mesurée du film avant de posséder davantage d'informations sur de telles porosités.

* * *

A la fin de la Réunion, l'exposé suivant a été présenté.

ACTION DE LA LUMIÈRE ULTRAVIOLETTE SUR LES GAZ ADSORBÉS PAR DES COUCHES MÉTALLIQUES

par A. TERENIN

(Université de Leningrad.)

(*Manuscrit reçu le* 1-6-1956.)

Des couches de cadmium, zinc, bismuth, antimoine, nickel, obtenues par évaporation et condensation dans un vide poussé, étaient mises en contact avec de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, de l'eau, de l'ammoniac, de l'acétone, de l'éther, etc., à la température ambiante. Après un pompage prolongé de plusieurs dizaines d'heures à cette température, on enregistrait avec un manomètre Pirani et une méthode photographique l'accroissement lent de la pression dans le récipient en quartz contenant la couche, accroissement dû à une désorption d'origine thermique.

Si l'on illumine la couche par la lumière ultraviolette d'une étincelle, on enregistre dans le récipient un brusque dégagement de gaz, à une pression de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure, condensables ou non condensables à la température de l'air liquide.

L'analyse expérimentale de ce phénomène a montré qu'il présente, selon le système étudié, les effets suivants : 1° un effet purement thermique de dégazage dû à l'échauffement résultant de l'absorption de la radiation ultraviolette par la couche poreuse; 2° des effets spécifiques pour des systèmes déterminés, consistant *a*) en une *photo-décomposition* du gaz adsorbé par des longueurs d'onde dont le seuil est nettement différent de celui qui est observé pour la décomposition des mêmes molécules en phase gazeuse, *b*) en une photo-désorption quantique de certaines molécules non accompagnée de décomposition.

Une désorption par échauffement sous l'effet du rayonnement peut être reconnue par une adsorption inverse du gaz désorbé après l'éclairement. Cette désorption photo-thermique ne s'observe pas avec toutes les couches, quoique celles de bismuth et d'antimoine par exemple. étaient pratiquement opaques. Pour les molécules d'eau adsorbées sur le cadmium et le zinc, on observe, sous l'action d'une radiation de longueur d'onde inférieure ou égale à 2500 Å, un dégagement de gaz non condensables à la température de l'air liquide (hydrogène, oxygène), bien que la décomposition en phase gazeuse ne puisse être produite que par des longueurs d'onde beaucoup plus courtes. Il n'y a aucun effet de dégazage par la lumière pour l'eau adsorbée sur le bismuth, l'antimoine et le nickel.

Le seuil de la photo-décomposition de l'aldéhyde benzoïque, qui est à 2400 Å pour la vapeur, est déplacé à 2500 Å quand il y a adsorption sur alumine et à 3300 Å quand il y a adsorption sur une couche de cuivre poreux. On observe donc un décalage vers les grandes longueurs d'onde. Au contraire, pour l'acétone adsorbée sur nickel, le seuil est à 2400 Å, alors qu'il se situe à 2800 Å pour la phase gazeuse, c'est-à-dire que le décalage est vers les courtes longueurs d'ondes. Le déplacement de la région spectrale dépend, comme on sait, de la perturbation des deux niveaux électroniques de l'état fondamental et de l'état excité. Il est difficile actuellement de préciser séparément la perturbation de chacun, mais il serait intéressant d'attribuer le sens du décalage vers les courtes longueurs d'onde de l'acétone à une perturbation de la transition $n \rightarrow \Pi$.

Avec les gaz oxygène, hydrogène, oxyde de carbone, anhydride carbonique, on n'observe aucun effet manométrique sous l'illumination ultraviolette quand ces gaz sont adsorbés sur cadmium, antimoine, bismuth. Mais, avec l'oxyde de carbone adsorbé sur nickel à 20° C, on observe une forte photo-désorption du gaz inchangé, avec un caractère irréversible : en effet le gaz dégazé par la lumière ne s'adsorbe pas à nouveau. Le seuil des longueurs d'onde actives est situé à 2400 Å. Si l'on interpose une feuille de gélatine qui sert de filtre, l'effet de photo-désorption disparaît. L'effet ne peut être attribué à la formation d'une couche de nickel-tétracarbonyle sur la surface du métal, car, si l'on chauffe préalablement la couche dans une atmosphère d'oxyde de carbone avec l'intention d'obtenir du nickel-carbonyle à sa surface, on obtient par illumination le dégagement d'un gaz qui est condensable dans l'air liquide, d'ailleurs dans un domaine différent de longueurs d'ondes actives. Il est certain que, dans ce dernier cas, nous avons une photo-désorption, probablement thermique, du nickel tétracarbonyle. Si l'on illumine de l'oxyde de carbone adsorbé sur une couche de sulfate de nickel anhydre, le gaz libéré est de nouveau adsorbé, quoiqu'un échauffement par la lumière soit exclu dans ce cas, car l'action photo-désorptive était limitée à un certain domaine spectral sélectif et n'était pas observable dans toute la région d'absorption.

Nous avons prouvé par une expérience directe que les effets observés n'ont aucun rapport avec l'émission des électrons par ces couches métalliques sous irradiation ultraviolette, car la photo-désorption et la photo-décomposition des molécules adsorbées ne changent pas quand un champ électrique retardant les électrons est appliqué entre la couche et une électrode auxilliaire.

Les phénomènes décrits ont été étudiés en détail ces dernières années. Les résultats préliminaires avaient été publiés en russe il y a bien des années (1). Des recherches spectroscopiques dans ce domaine, ainsi que dans celui des semi-conducteurs adsorbants (2), présentent maintenant un intérêt tout particulier.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Terenin. — *J. Chim. Phys.* (*russe*), 1935, **6**, 189; 1940, **14**, 1362.
K. Kassparov et A. Terenin. — *Acta. Phys. Chim. U.R.S.S.* 1941, **15**, 343. *Phénomènes électroniques en adsorption et catalyse* (*Ed. Ac. Sciences de l'U.R.S.S.*, 1955), p. 17; *Catalyse hétérogéne dans l'industrie chimique* (*Moscou* 1956), p. 197.

(2) A. Terenin, E. Putzeiko et K. Tagantzev. — *J. de Physique, Colloque Intern. sur la luminescence,* 1956 (à paraître).

DISCUSSION

X. Duval. — J'ai récemment et indépendamment effectué des expériences assez semblables à celles que vient de décrire le Professeur Terenin. On provoque la désorption d'hydrogène chimisorbé sur la thorine ou l'oxyde de zinc par irradiation avec la raie 2 537 Å du mercure, à la température ordinaire. On réalise ainsi en quelque sorte une photolyse du complexe de surface.

Mais il est possible inversement, dans les mêmes conditions, de provoquer une adsorption photo-activée de l'hydrogène avec une vitesse comparable. L'interprétation de ce second effet est plus délicate. On peut admettre que la chimisorption est provoquée par irradiation du système surface-hydrogène physiquement adsorbé, mais la quantité d'hydrogène physisorbé est insignifiante dans les conditions expérimentales utilisées. Il est par contre possible que l'irradiation du solide crée à sa surface des centres d'adsorption d'une durée de vie suffisante pour réagir lors de l'impact d'une molécule d'hydrogène.

A. Terenin. — Nous avons observé, avec des semiconducteurs comme l'oxyde de zinc et d'autres corps microcristallins, des phénomènes de photodésorption de l'oxygène et une photo-adsorption de l'oxyde de carbone qui étaient influencées d'une manière différente par la longueur d'onde de la lumière (voir par exemple, Journal de Physique 1956, Colloque sur la luminescence des corps cristallins, mai 1956, communication par A. Terenin, E. Putzeiko et K. Taganzevk.)

Les expériences de M. X. Duval ne nous étaient pas connues et je n'ai pu les inclure dans mon rapport sur l'action de la lumière par l'adsorption, publié dans le recueil *Phénomènes électroniques en adsorption et catalyse* (*Ed. Ac. Sci. U.R.S.S.*, 1955 p. 17).

S. Leach. — Le déplacement relatif des niveaux électroniques des molécules adsorbées par rapport à leurs énergies à l'état gazeux est bien illustré par la variation du seuil de photo-décomposition de ces molécules en passant de l'état gazeux à l'état d'adsorption. On devrait donc également observer un déplacement analogue des spectres électroniques. Je voudrais demander au Professeur Terenin si de tels déplacements ont été observés, par exemple dans le cas du benzaldéhyde adsorbé sur le cuivre, quand on compare le spectre de réflexion du corps adsorbé avec le spectre d'adsorption de ce corps à l'état gazeux.

A. Terenin. — En ce qui concerne les métaux, les études des spectres d'absorption des molécules adsorbées sont extrêmement difficiles. Nous avons fait des recherches sur les spectres d'absorption ultraviolets pour des molécules adsorbées sur des semiconducteurs par une méthode différentielle en réflexion diffuse. On observe des déplacements des spectres et d'autres changements très marqués, quand il y a un échange protonique ou électronique entre la molécule adsorbée et l'adsorbant (A. Terenin et S. Sidorova. — *Trav. Acad. Sci. U.R.S.S.* (*chim*) 1950, *N*2, 152; A. Sidorova, *Dokl. Acad. Sci. U.R.S.S.*., 1950, **72**, 327; A. Terenin. — *Catalyse hétérogène dans l'industrie chimique* (*Moscou*) 1956, p. 179).

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. — PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

LE BULLETIN SIGNALÉTIQUE

Le Centre de Documentation du C.N.R.S. publie un « Bulletin Signalétique » dans lequel sont signalés par de courts extraits classés par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques, publiés dans le monde entier.

Le Centre de Documentation de C.N.R.S. fournit également la reproduction sur microfilm ou sur papier des articles signalés dans le « Bulletin Signalétique » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

ABONNEMENT ANNUEL
(y compris la table générale des auteurs)

1re Partie.

	France	*Etranger*
(Mathématiques, physique, chimie, sciences de l'ingénieur)	6 500 fr.	7 500 fr.
Tirages à part. — 1re Partie		
SECTION V. — Chimie générale et Chimie physique	1 000 fr.	1 200 fr.
SECTION VI. — Chimie minérale, Chimie organique, Chimie appliquée, Métallurgie	3 650 fr.	4 050 fr.
SECTION VII. — Sciences de l'ingénieur	2 500 fr.	2 750 fr.

ABONNEMENT AU CENTRE DE DOCUMENTATION DU C.N.R.S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5)e. C.C.P Paris 9131-62. Tél. DAN. 87-20.

JOURNAL DES RECHERCHES DU C.N.R.S. (Directeur: GONDET).

Revue trimestrielle publiant des articles de recherches faites dans les différents laboratoires du C.N.R.S.

Prix de l'abonnement	1 200 fr.	1 500 fr.

CAHIER DU GROUPE FRANCAIS D'ÉTUDES DE RHEOLOGIE

Abonnement : 3 premiers numéros	1 100 fr.
numéro isolé	400 fr.

II. — OUVRAGES

BERTHELOT A.. — *Le noyau atomique*	100 fr.
Mlle CAUCHOIS. — *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière.*	300 fr.

DUVAL. — *English for the Scientist*	450 fr.
DUVAL. — *Power is Science* (en préparation)	
DUVAL. — *Wer sucht, der findet* (relié)	450 fr.
DUVAL. — *Besser spät als nie*	450 fr.
FABRY. — *L'Ozone Atmosphérique*	1 200 fr.
M. FRANÇON. — *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel*	1 000 fr.
FREYMANN. — *Spectre infrarouge et Structure moléculaire*	200 fr.
GRIVET. — *La résonance paramagnétique nucléaire.* (relié plein pellior rouge)	1 800 fr.
LANGEVIN P.. — Les *Œuvres scientifiques*	
Broché	2 000 fr.
Cartonné	2 400 fr.
J. PERRIN. — *Les Œuvres Scientifiques*	
Broché	1 500 fr.
Cartonné	1 800 fr.
A. COTTON. — *Œuvres Scientifiques* (relié pleine toile)	1 400 fr.
SURUGUE. — *Technique Générale du Laboratoire de Physique*	
Tome I. (2e Edition, relié plein pellior rouge)	2 400 fr.
Tome II. Broché	1 800 fr.
Cartonné	2 000 fr.
Tome III. Broché	2 700 fr.
Cartonné	3 000 fr.
VACHER. — *Techniques Physiques de Microanalyse biochimique.*	400 fr.

III. — COLLOQUES INTERNATIONAUX

II.	Hauts polymères	400 fr.
III.	Spectres moléculaires	750 fr.
V.	Échanges isotopiques et structure moléculaire	700 fr.
XV.	Analyse harmonique	600 fr.
XVII.	Polarisation de la matière	1 800 fr.
XIX.	Cinquantenaire de la découverte du radium	1 000 fr.
XIV.	Adsorption et cinétique hétérogène	2 400 fr.
XXX.	Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2 000 fr.
LIII.	Étude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1 800 fr.
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1 800 fr.
LIV.	Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs	1 200 fr.
LVI.	L'Hydroxycarbonylation	1 000 fr.
LVII.	Aspects généraux de la Science des macromolécules (relié plein pellior rouge)	900 fr.

RENSEIGNEMENTS ET VENTE AU SERVICE DES PUBLICATIONS DU C.N.R.S., 13, Quai Anatole France, Paris (7e). C.C.P., Paris 9061-11. Tél. INV. 45-95.

IV. — COLLOQUES NATIONAUX

10. La Chimie des Hautes Températures	2 000 fr.
11. La structure chimique des protéines	500 fr.
12. Comportement des Homéotherme vis-à-vis du Stimulus froid	900 fr.

V. — LE C. N. R. S. ET SES LABORATOIRES

Le Centre d'Étude de Chimie Métallurgique	600 fr.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE
INSTITUT NATIONAL D'HYGIÈNE

• •

Enseignement de Recherche aux Utilisateurs de Radioéléments

ANNEE 1957

L'Enseignement de Recherche aux Utilisateurs de Radioéléments comportera en 1957, deux sessions qui se tiendront au Centre d'Études Nucléaires de Saclay, aux dates suivantes :

1re *session :* 20 mai - 30 juin ;
2e *session :* 7 novembre - 17 décembre.

Dates limites pour les inscriptions :

1re *session :* 25 mars ; 2e *session :* 5 juin.

Cet enseignement s'adresse aux chercheurs, tant d'organismes d'Etat, de laboratoires universitaires que de laboratoires privés ou industriels, désireux de se familiariser avec les techniques d'emploi des radioéléments; il comporte des cours théoriques et des travaux pratiques (environ 2 conférences et 4 heures de travaux pratiques par jour). Il comprend deux sections :

a) Chimie, Chimie-physique, Applications industrielles,
b) Biologie-Médecine.

Ces deux sections ont une partie commune, théorique et pratique importante; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs d'une des sections d'assister aux conférences destinées aux auditeurs de l'autre section.

Pour suivre cet enseignement avec fruit, il est nécessaire de posséder une formation suffisante en physique et en mathématiques (fonction exponentielle, logarithmes, ...).

Aux candidats médecins, non licenciés es sciences, en particulier, il est recommandé de se préparer à ce stage par l'étude d'ouvrages élémentaires de radioactivité.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité; quelques places sont réservées en outre à des auditeurs libres, dispensés des travaux pratiques.

La commission qui examine les candidatures tient compte pour guider son choix, entre autres éléments d'appréciation, des raisons qui les motivent (projets de recherche, etc...). Il est indispensable que les intéressés fournissent à cet égard tous renseignements utiles.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à :

M. Grinberg, Section Mesures, Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. nº 2 par Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

Les droits d'inscription s'élèvent à 25 000 F. Seuls en sont exonérés de droit les chercheurs du C.N.R.S., de l'Institut d'Hygiène et du C.E.A. L'exonération peut en outre être éventuellement accordée à d'autres auditeurs sur demande justifiée.

Nota. — Le cours pourra éventuellement être prolongé, sur demande du candidat, par un stage de quelques jours (15 au maximum) dans un laboratoire du C.E.N. Le nombre de places réservées à cet effet est limité; les demandes de prolongation de stage devront être présentées en même temps que les demandes d'inscription.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général. G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A........................, *le*........................ 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. BLIN.